Zur Darstellung und Strukturchemie

ternärer Be- und Mg-Phosphate der Zusammensetzung

$M^{I}BePO_4$, bzw. $M^{I}MgPO_4$ und $M^{II}(BePO_4)_2$, bzw. $M^{II}(MgPO_4)_2$

(M^{I} = Li, Na, K, Rb, Cs; M^{II} = Ca, Sr, Ba)

Gustav J. Nitsch

1973

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554601_0013

Zur Darstellung und Strukturchemie ternärer Be- und Mg-Phosphate der Zusammensetzung $M^{I}BePO_4$, bzw. $M^{I}MgPO_4$ und $M^{II}(BePO_4)_2$, bzw. $M^{II}(MgPO_4)_2$ (M^{I} = Li, Na, K, Rb, Cs; M^{II} = Ca, Sr, Ba)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Gustav J. N i t s c h

München

1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof.Dr.H.Schäfer

2. Berichterstatter: Prof.Dr.A.Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 7.1973 16. Mai 1973

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1969 bis Dezember 1972 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Prof.Dr.H.Schäfer durchgeführt.

Herrn Prof.Dr.H.Schäfer bin ich für theoretische und praktische Unterweisung in die Röntgenographie,sowie für zahlreiche Hinweise und Kritik zu Dank verpflichtet.

Herrn Prof.Dr.A.Weiß danke ich für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

Herrn Prof.Dr.F.Weigel danke ich für die Überlassung von Röntgengeräten.

Der Bayrischen Akademie der Wissenschaften danke ich für die Bereitstellung von Rechenzeit an der Telefunken-TR4- bzw. TR440-Rechenanlage des Leibniz-Rechenzentrums in München.

Dem allgemeinen Stipendienreferat der Universität München danke ich für die Bewilligung eines Promotions-,bzw. Graduiertenstipendiums.

Meinen Laborkollegen bin ich für die mehrjährige gute Zusammenarbeit sehr dankbar.

Meinen Eltern

gewidmet

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Zusammenfassung..... 1

B. Einleitung..... 9

C. Literaturübersicht..... 12

D. Darstellungsverfahren..... 15

1. Synthesen aus Salzschmelzen..... 15

2. Synthesen nach dem Sinterverfahren..... 2o

E. Die dargestellten Verbindungen..... 21

I. Alkali-Beryllium-Phosphate..... 21

1. Versuch zur Darstellung von $LiBePO_4$..... 21

2. Natrium-Be-Phosphat, $NaBePO_4$..... 26

3. Kalium-Be-Phosphat, $KBePO_4$..... 27

4. Rubidium-Be-Phosphat, $RbBePO_4$..... 33

5. Caesium-Be-Phosphat, $CsBePO_4$..... 36

II. Erdalkali-Beryllium-Phosphate..... 37

1. Calcium-Be-Phosphat, $Ca(BePO_4)_2$..... 37

2. Strontium-Be-Phosphat, $Sr(BePO_4)_2$..... 39

3. Barium-Be-Phosphat, $Ba(BePO_4)_2$..... 43

III. Phosphatreichere Alkali-Beryllium-Phosphate..... 46

1. $K_3BeP_3O_{1o}$..... 46

2. $Rb_3BeP_3O_{1o}$..... 49

3. $Cs_3BeP_3O_{1o}$..... 51

IV. Alkali-Magnesium-Phosphate..... 54

1. Lithium-Mg-Phosphat, $LiMgPO_4$..... 54

2. Natrium-Mg-Phosphat, $NaMgPO_4$..... 57

3. Kalium-Mg-Phosphat, $KMgPO_4$..... 6o

Seite

4. Rubidium-Mg-Phosphat, $RbMgPO_4$ 63

5. Caesium-Mg-Phosphat, $CsMgPO_4$ 65

V. Erdalkali-Magnesium-Phosphate 69

1. Calcium-Mg-Phosphat, $Ca(MgPO_4)_2$ 69

2. Strontium-Mg-Phosphat, $Sr(MgPO_4)_2$ 69

3. Barium-Mg-Phosphat, $Ba(MgPO_4)_2$ 73

F. Kristallstrukturbestimmungen 74

1. Die Kristallstrukturen der beiden isotypen Verbindungen $KBePO_4$ und $RbBePO_4$ 74

2. Strukturelle Vergleiche 96

3. Die Kristallstruktur des $LiMgPO_4$ 1o5

G. Hochtemperaturmodifikationen der untersuchten Verbindungen 116

H. Anhang 119

I. Die Darstellung von Metaphosphaten 119

1. $LiPO_3$ 119

2. $NaPO_3$ 12o

3. KPO_3 ..... 12o

4. $RbPO_3$ 12o

5. $CsPO_3$ 121

6. $Ca(PO_3)_2$ 121

7. $Sr(PO_3)_2$ 121

8. $Ba(PO_3)_2$ 122

II. Chlor-Spodiosit, Ca_2ClPO_4, als Nebenprodukt bei der Darstellung von $Ca(BePO_4)_2$ 123

III. Analytische Methoden 125

IV. Dichtebestimmungen 125

Seite

V. Röntgenographische Methoden..... 126

1. Bestimmung der Gitterkonstanten..... 126

2. Bestimmung der Raumgruppen..... 126

3. Bestimmung der Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle und der röntgenographischen Dichte..... 127

4. Bestimmung der Reflexintensitäten..... 127

5. Intensitätskorrekturen..... 127

a. Absorption..... 127

b. Polarisations- und Lorentzfaktor..... 128

6. Strukturbestimmung..... 128

VI. Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden..... 132

I. Literaturverzeichnis..... 144

A. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neues Verfahren zur Darstellung von ternären Alkali-Erdalkali-Phosphaten $M^{I}M^{II}PO_4$ (M^{I} = Li, Na,K,Rb,Cs;M^{II}= Be,Mg) über die Reaktion von Erdalkalioxiden (BeO,MgO) mit den Alkalimetaphosphaten $M^{I}PO_3$ in den entsprechenden Alkalisulfatschmelzen entwickelt.In phosphatreicheren Schmelzen entstehen unter gleichen Bedingungen Verbindungen der Stöchiometrie $M^{I}_3BeP_3O_{10}$ (M^{I} = K,Rb,Cs).

Die Erdalkali-Be-Phosphate $M^{II}(BePO_4)_2$ (M^{II}= Ca,Sr,Ba) konnten durch Reaktion der Erdalkalimetaphosphate $M^{II}(PO_3)_2$ mit BeO in den entsprechenden Erdalkalichloridschmelzen erhalten werden.

Die Verbindungen $M^{II}(MgPO_4)_2$ (M^{II}= Ca,Sr,Ba) wurden durch Sinterreaktionen aus MgO und $M^{II}(PO_3)_2$ dargestellt.

Als Nebenprodukt bei der Darstellung der Verbindungen $M^{II}(PO_4Be)_2$ in Chloridschmelzen konnte die Verbindung Ca_2ClPO_4 isoliert werden,die als Chlor-Spodiosit auch in der Natur vorkommt.Kristallographisch sind beide Verbindungen identisch.

Die Verbindungen $NaBePO_4$,$KBePO_4$,$RbBePO_4$,$CsBePO_4$,$LiBePO_4.LiOH$, $LiMgPO_4$,$KMgPO_4$,$RbMgPO_4$,Ca_2ClPO_4,$Sr(BePO_4)_2$,$Ba(BePO_4)_2$ und $Cs_3BeP_3O_{10}$ konnten in grobkristalliner Form erhalten und mit Hilfe von Einkristallaufnahmen röntgenographisch charakterisiert werden. Die kristallographischen Daten sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die Pulverdiagramme der Verbindungen $CsMgPO_4$,$K_3BeP_3O_{10}$ und $Rb_3BeP_3O_{10}$,von denen keine Einkristalldaten erhalten wurden,konnten durch Vergleich mit Pulverdiagrammen von $RbMgPO_4$,bzw.$Cs_3BeP_3O_{10}$

Tab.1: Kristallographische Daten der in einkristalliner Form dargestellten Verbindungen.

$NaBePO_4$	Kristallsystem	monoklin
	Achsen (Å)	a = 8.17 b = 7.78 c = 14.o8 = 9o °
	Volumen der EZ (Å^3)	895.6
	Raumgruppe	C_{2h}^5 - $P2_1/n$
	Zahl der Formeleinheiten in der EZ	12
	Dichte (g/cm^3)	
	D_{exp}	2.82
	$D_{rö}$	2.82
$KBePO_4$	Kristallsystem	orthorhombisch
	Achsen (Å)	a = 8.3o b = 8.47 c = 5.oo
	Volumen der EZ (Å^3)	352.1
	Raumgruppe	C_{2v}^9 - $Pna2_1$
	Zahl der Formeleinheiten in der EZ	4
	Dichte (g/cm^3)	
	D_{exp}	2.7o
	$D_{rö}$	2.71
$RbBePO_4$	Kristallsystem	orthorhombisch
	Achsen (Å)	a = 8.65 b = 8.68 c = 5.o4

(Fortsetzung Tab.1)

	Volumen der EZ ($Å^3$)	378.4
	Raumgruppe	C_{2v}^9 - $Pna2_1$
	Zahl der Formeleinheiten in der EZ	4
	Dichte (g/cm^3)	
	D_{exp}	3.o6
	$D_{rö}$	3.21
$LiBePO_4.LiOH$	Kristallsystem	trigonal
	Achsen (Å)	a = 11.51 c = 9.37 c/a = o.814
	Volumen der EZ ($Å^3$)	1o78
	Raumgruppen	P3c1,P31c,P$\bar{3}$1c,P$\bar{3}$c1
	Zahl der Formeleinheiten in der EZ	12
	Dichte (g/cm^3)	
	D_{exp}	2.33
	$D_{rö}$	2.48
$Sr(BePO_4)_2$	Kristallsystem	hexagonal
	Achsen (Å)	a = 9.85 c = 7.11 c/a = o.72
	Volumen der EZ ($Å^3$)	689
	Raumgruppen	P6,P$\bar{6}$,P6/m
	Zahl der Formeleinheiten in der EZ	6
	Dichte (g/cm^3)	
	D_{exp}	4.3o
	$D_{rö}$	4.29

(Fortsetzung Tab.1)

$Ba(BePO_4)_2$	Kristallsystem	orthorhombisch
	Achsen (Å)	a = 7.17
		b = 5.46
		c = 9.o3
	Volumen der EZ (Å^3)	353
	Raumgruppen	C_{2v}^9, D_{2h}^{16}
	Zahl der Formeleinheiten in der EZ	2
	Dichte (g/cm^3)	
	D_{exp}	3.4o
	$D_{rö}$	3.31
$LiMgPO_4$	Kristallsystem	orthorhombisch
	Achsen (Å)	a = 1o.14
		b = 4.63
		c = 5.95
	Volumen der EZ (Å^3)	279.3
	Raumgruppe	D_{2h}^{16} - Pnam
	Zahl der Formeleinheiten in der EZ	4
	Dichte (g/cm^3)	
	D_{exp}	2.92
	$D_{rö}$	2.99
$KMgPO_4$	Kristallsystem	orthorhombisch
	Achsen (Å)	a = 8.53
		b = 9.o7
		c = 5.3o
	Volumen der EZ (Å^3)	4o8.5

(Fortsetzung Tab.1)

	Raumgruppen	$D_2^1, C_{2v}^1, D_{2h}^1$
	Zahl der Formeleinheiten in der EZ	4
	Dichte (g/cm^3)	
	D_{exp}	2.55
	$D_{rö}$	2.58
$RbMgPO_4$	Kristallsystem	orthorhombisch
	Achsen (Å)	a = 26.37
		b = 9.29
		c = 5.33
	Volumen der EZ ($Å^3$)	1305.5
	Raumgruppen	C_{2v}^9, D_{2h}^{16}
	Zahl der Formeleinheiten in der EZ	12
	Dichte (g/cm^3)	
	D_{exp}	3.11
	$D_{rö}$	3.13
$Cs_3BeP_3O_{10}$	Kristallsystem	kubisch
	Achse (Å)	13.35
	Volumen der EZ ($Å^3$)	2375
	Raumgruppe	$I4_132 - O^8$
	Zahl der Formeleinheiten in der EZ	8
	Dichte (g/cm^3)	
	D_{exp}	3.38
	$D_{rö}$	3.72

indiziert werden. Daraus ergaben sich die kristallographischen Daten der Tabelle 2.

Tab.2: Kristallographische Daten der mit Hilfe von Pulverdiagrammen untersuchten Verbindungen

$CsMgPO_4$	Kristallsystem	orthorhombisch
	Achsen (Å)	a = 26.79
		b = 9.24
		c = 5.34
	Volumen der EZ ($Å^3$)	132o
	Raumgruppen	C_{2v}^9, D_{2h}^{16}
	Zahl der Formeleinheiten in der EZ	12
	Dichte (g/cm^3)	
	D_{exp}	3.55
	$D_{rö}$	3.8o
$K_3BeP_3O_{1o}$	Kristallsystem	tetragonal
	Achsen (Å)	a = 12.67
		c = 13.27
		c/a = 1.o47
	Volumen der EZ ($Å^3$)	213o
	Zahl der Formeleinheiten in der EZ	8
	Dichte (g/cm^3)	
	D_{exp}	2.35
	$D_{rö}$	2.36

(Fortsetzung Tab.2)

$Rb_3BeP_3O_{10}$	Kristallsystem	tetragonal
	Achsen (Å)	a = 12.96
		c = 13.27
		c/a = 1.024
	Volumen der EZ ($Å^3$)	2230
	Zahl der Formeleinheiten in der EZ	8
	Dichte (g/cm^3)	
	D_{exp}	2.98
	$D_{rö}$	3.08

Die Kristallstrukturen der beiden isotypen Verbindungen $KBePO_4$ und $RbBePO_4$ wurden ermittelt (Tab.3). $KBePO_4$ und $RbBePO_4$ kristallisieren in einer Struktur, die aus einem Raumnetzverband miteinander verknüpfter BeO_4- und PO_4-Tetraeder besteht. Die Tetraederanordnung in diesen Gerüststrukturen kann als Variante der Tridymitstruktur beschrieben werden. Strukturelle Beziehungen zu den Verbindungen $NaBePO_4$ und $Ca(BePO_4)_2$ konnten aufgezeigt werden.

Die Kristallstruktur der Verbindung $LiMgPO_4$ wurde berechnet (Tab.4). Danach läßt sich das $LiMgPO_4$ in die Reihe der Triphyline (Olivine) einordnen, deren Kristallstrukturen durch isoliert auftretende $PO_4(SiO_4)$-Tetraeder charakterisiert wird.

Von allen dargestellten Verbindungen wurden Hochtemperatur-Debyeogramme hergestellt, die auf eine Vielzahl noch nicht näher charakterisierter Hochtemperaturmodifikationen hinweisen.

Tab.3: Atomlagen der Verbindungen $KBePO_4$ und $RbBePO_4$

$KBePO_4$

Raumgruppe C_{2v}^{9} - $Pna2_1$

Atomlagen	x	y	z
4 K auf 4a mit	o.997	o.21o	o.215
4 Be auf 4a mit	o.363	o.167	o.781
4 P auf 4a mit	o.188	o.414	o.731
4 O_I auf 4a mit	o.245	o.258	o.8oo
4 O_{II} auf 4a mit	o.o11	o.42o	o.7oo
4 O_{III} auf 4a mit	o.251	o.o44	o.4o8
4 O_{IV} auf 4a mit	o.223	o.444	o.426

$RbBePO_4$

Raumgruppe C_{2v}^{9} - $Pna2_1$

Atomlagen	x	y	z
4 Rb auf 4a mit	o.996	o.2o1	o.26o
4 Be auf 4a mit	o.341	o.117	o.74o
4 P auf 4a mit	o.185	o.416	o.716
4 O_I auf 4a mit	o.249	o.256	o.776
4 O_{II} auf 4a mit	o.o22	o.423	o.832
4 O_{III} auf 4a mit	o.298	o.o73	o.365
4 O_{IV} auf 4a mit	o.239	o.5o6	o.469

Tab.4: Atomlagen der Verbindung $LiMgPO_4$

Raumgruppe D_{2h}^{16} - Pnam

	x	y	z
4 Li auf 4a mit	o.ooo	o.ooo	o.ooo
4 Mg auf 4c mit	o.279	o.976	o.25o
4 P auf 4c mit	o.o96	o.415	o.25o
4 O_I auf 4c mit	o.o71	o.739	o.25o
4 O_{II} auf 4c mit	o.453	o.211	o.25o
8 O_{III} auf 8d mit	o.164	o.279	o.o57

B. Einleitung

Unter den gesteinsbildenden Mineralien nehmen silicatische Verbindungen eine dominierende Rolle ein.Strukturell liegen in allen Silicaten SiO_4-Tetraeder vor,die in verschiedenem Ausmaß über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind.Die Vernetzungsmöglichkeiten dieser kleinsten Baueinheiten zu höher kondensierten Verbänden sind äußerst vielfältig und in der Forschung bis heute noch nicht ausgelotet.Eine besonders große Gruppe unter den Silicaten wird unter der Bezeichnung "Feldspate" zusammengefaßt.Vom Bauprinzip her lassen sich diese vom SiO_2 herleiten,dessen kristalline Modifikationen ebenfalls SiO_4-Tetraeder enthalten (1),deren O-Atome jeweils zwei solchen SiO_4-Einheiten angehören,so daß sich ein dreidimensional vernetzter Tetraederverband ergibt.In den Feldspaten ist ein Teil der Si-Atome dieses Gerüstes durch Al-Atome ersetzt. Bei gleichbleibendem Kation : Anion(Sauerstoff)-Verhältnis erhält dadurch das silicatische Grundgerüst je nach dem Ausmaß der Si-Substitution eine negative Überschußladung,die durch andere Kationen (z.B. durch Alkali- oder Erdalkalimetallionen) kompensiert werden muß.Diese zusätzlichen Kationen sind natürlich ebenfalls mitbestimmend für die letztlich ausgebildete Struktur.

In den dreißiger Jahren fiel auf,daß das $AlPO_4$,das nach H.Grimm "isoster im engeren Sinn" (2) zum SiO_2 ist,in fast allen kristallographischen Modifikationen auftreten kann,die beim SiO_2 gefunden worden sind (3).Dieser Befund hat unter anderem in der Technik zu Versuchen angeregt,Gläser auf $AlPO_4$-Basis darzustellen (4).

Das analoge strukturelle Verhalten des $AlPO_4$ zum SiO_2 führt aber auch zur Frage,ob dreidimensional vernetzte AlO_4/PO_4-Verbände auf-

treten können, die beispielsweise durch Ersatz des Al^{3+} durch Me^{2+} negative Überschußladungen tragen, die - wie in den Feldspaten - durch andere Kationen kompensiert werden. Aus dieser Vorstellung würden ähnlich vielfältige Verbindungsreihen folgen, wie sie, ausgehend vom SiO_2, in den Feldspaten bekannt sind. Dabei wird vorausgesetzt, daß das in das AlO_4/PO_4-Gerüst einzubauende Me^{2+}-Kation sich strukturell analog dem Al^{3+} (bzw. Si^{4+}) verhält, d.h., die Koordinationszahl 4 gegenüber Sauerstoff ausbildet.

Aus der "Schrägbeziehung" im Periodischen System bietet sich ausgehend vom Al^{3+} das Be^{2+} an, das in seinen O-Verbindungen tetraedrisch von Sauerstoff umgeben ist (z.B. gehört BeO zum ZnS-Typ). Auch sind eine Reihe von Berylliumsilicaten gefunden worden, in denen die Be^{2+}-Ionen tetraedrisch koordiniert in die Silicatgerüste eingebaut sind (5). Das ähnliche strukturelle Verhalten folgt auch aus der Größe des Be^{2+}-Ions, dessen Radius in der Tabelle 5 mit den Radien der zu vertretenden Kationen verglichen ist. Die Tabelle beinhaltet auch den Radius des Mg^{2+}-Ions, das gegenüber dem Sauerstoff zumeist die Koordinationszahl 6 ausbildet.

Es stellte sich somit die Aufgabe, zu prüfen, ob im $AlPO_4$ das Al^{3+} durch Be^{2+} ersetzt und die entstehende Überschußladung durch Alkali- bzw. Erdalkalimetallionen kompensiert werden kann. Dem Konzept folgend sollten Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $M^{I}_{x}Be_{x}Al_{1-x}PO_4$ bzw. $M^{II}_{x}(Be_{x}Al_{1-x}PO_4)_2$ existieren, die den Silicaten der Formel $M^{I}_{x}Al_{x}Si_{2-x}O_4$ bzw. $M^{II}_{x}(Al_{x}Si_{2-x}O_4)_2$ entsprechen (z.B. $Ca(AlSiO_4)_2$, Anorthit). Die Strukturen dieser Verbindungen sollten vergleichbar sein. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag zunächst in der Darstellung solcher Verbindungen. Dabei waren zur röntgenographischen Strukturbestimmung möglichst gut kristalline Präparate

	A	B	C	D	E
Si^{4+}	o.39 Å	o.41 Å	o.44 Å	o.42 Å	o.26(o.4o) Å
Al^{3+}	o.57	o.5o	o.55	o.51	o.39(0.53)
P^{5+}	o.35	o.34	-	o.35	o.17(o.31)
Be^{2+}	o.34	o.31	o.39	o.35	o.27(o.41)
Mg^{2+}	o.78	o.65	o.71	o.66	o.49(o.63)
O^{2-}	1.32	1.4o	1.4o	-	1.35(1.21)

Tab. 5 Ionenradien nach Goldschmidt (A),Pauling (B), Zachariasen (C),Ahrens (D) und nach Shannon und Prewitt (E);unter (E) sind "effektive Radien" ("Kristallradien") aufgeführt (6).

mit isolierbaren Einkristallen erwünscht.Als Stoffgebiet sollte ausgehend vom $AlPO_4$ zunächst der einfachste Grenzfall,nämlich der vollständige Ersatz des Al^{3+} durch Be^{2+} untersucht werden.Dazu sollten die Verbindungen $M^{I}BePO_4$ (M^{I}= Li,Na,K,Rb,Cs),bzw. $M^{II}(BePO_4)_2$ (M^{II}= Ca,Sr,Ba) dargestellt undgegebenenfalls strukturell untersucht werden.Die ausgearbeiteten Darstellungsmethoden sollten auch an den entsprechenden Mg-Verbindungen $M^{I}MgPO_4$ bzw. $M^{II}(MgPO_4)_2$ getestet und deren kristallographisches Verhalten nach Möglichkeit mit dem analoger Berylliumverbindungen verglichen werden.

C. Literaturübersicht

Die ersten Untersuchungen über Alkali-Erdalkali-Phosphate der Zusammensetzung $M^{I}M^{II}PO_4$ wurden um die Jahrhundertwende von den französischen Forschern A.Ditte (7),L.Ouvrard (8) und H.Grandeau (9) durchgeführt.Sie hatten aus Schmelzen verschiedener,oft nicht genau definierter Zusammensetzung gut ausgebildete Kristalle erhalten.Unter anderem beschrieben sie ein hexagonales $NaCaPO_4$ und ein rhombisches $KBePO_4$.

Erst um 1937 begann eine systematische Untersuchung vom kristallchemischen Standpunkt aus (1o),und zwar von M.A.Bredig (11),A. Schleede (12),H.O'Daniel und L.Tscheischwili (13) und an der Universität München von R.Klement (14).Dabei wurden auch die Versuche der französischen Autoren nachgearbeitet,allerdings ohne daß die von ihnen beschriebenen Ergebnisse reproduziert werden konnten. Besonders von R.Klement konnten die Verbindungen $NaCaPO_4$,$NaSrPO_4$, $NaBaPO_4$,$KCaPO_4$,$KSrPO_4$ und $KBaPO_4$ durch Sinterverfahren in mikrokristalliner Form erhalten werden.Dazu wurden z.B. die Erdalkalicarbonate zusammen mit den Alkalidihydrgenphosphaten bei 1ooo °C geglüht;z.B.:

$$CaCO_3 + KH_2PO_4 \longrightarrow KCaPO_4 + H_2O + CO_2$$

Nach Auswerten von Pulveraufnahmen kristallisieren die angeführten Verbindungen in der orthorhombischen Raumgruppe D_{2h}^{16} mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle und besitzen die β-K_2SO_4-Struktur. In der Tabelle 6 sind die Gitterkonstanten und die Dichten dieser Verbindungen zusammengestellt.

Um 194o hat E.Thilo (15) die Verbindungen $LiMgPO_4$ und $LiCaPO_4$ dar-

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	g/cm^3
$NaCaPO_4$	5.21	9.32	6.83	3.1o
$NaSrPO_4$	5.4o	9.57	7.33	3.48
$NaBaPO_4$	5.59	9.82	7.11	4.43
$KCaPO_4$	5.44	9.74	7.51	2.89
$KSrPO_4$	5.51	9.76	7.22	3.75
$KBaPO_4$	5.63	1o.18	7.44	4.14
K_2SO_4	5.77	1o.o7	7.47	2.66

Tab. 6 : Gitterkonstanten und Dichten der angeführten Alkali-Erdalkali-Phosphate (1o);zum Vergleich sind die entsprechenden Daten des K_2SO_4 mitangeführt.

gestellt.Sie wurden ebenfalls über Sinterreaktionen erhalten:

$$2\ M^{II}NH_4PO_4.H_2O + Li_2CO_3 \xrightarrow{800\ ^\circ C} 2\ LiM^{II}PO_4 + NH_3 + CO_2 + 3\ H_2O$$

Diese Verbindungen waren deshalb interessant,weil nach Vorarbeiten von B.Goßner und H.Strunz (16) Isotypie mit dem Olivin,Mg_2SiO_4, und Triphylin,$Li(Mn,Fe)PO_4$ erwartet wurde.$LiMgPO_4$ und $LiCaPO_4$ fielen in mikrokristalliner Form an,und Thilo folgerte die Isotypie mit dem Olivin durch Vergleich der Pulveraufnahmen.Die Verbindungen kristallisieren demnach ebenfalls in der Raumgruppe D_{2h}^{16} mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die oben beschriebenen Alkali-Erdalkali-Phosphate wurden entweder aus Salzschmelzen oder über Festkörperreaktionen in einem Sinterprozeß dargestellt.1958 beschrieb C.Goria (17) die Verbindung NH_4BePO_4 (und $HBePO_4$),die zu den Alkali-Erdalkali-Phosphaten zu

Verbindung	NH_4BePO_4	$HBePO_4$
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Achsen (Å)	a = 12.8o	a = 9.o5
	c = 9.56	c = 9.56
Raumgruppe	$P42_1c - D_{2d}^4$	
Zahl der Formeleinheiten in der EZ	16	
Dichte (g/cm^3)	2.o5	

Tab. 7 : Kristallographische Daten des NH_4BePO_4 und des $HBePO_4$ (17).

rechnen ist,da sich das NH_4^+-Ion häufig kristallchemisch dem K^+-Ion analog verhält.NH_4BePO_4 wurde durch Fällung aus wäßriger Lösung erhalten.Es läßt sich durch Erhitzen auf 4oo °C in $HBePO_4$ überführen.Die Auswertung von Pulveraufnahmen ergab die in Tabelle 7 aufgeführten kristallographischen Daten.

Die erste Strukturbestimmung eines Alkali-Erdalkali-Phosphates wurde 1951 von N.J.Golovastikov (18) am $NaBePO_4$ durchgeführt.Dabei wurden Einkristalle des natürlich vorkommenden Beryllonits verwendet.

196o wurde von V.V.Bakakin und N.V.Belov die Kristallstruktur des Minerals Hurlbutit bestimmt (19),das als $Ca(BePO_4)_2$ in die Reihe der $M^{II}(BePO_4)_2$-Verbindungen einzuordnen ist.

Die Strukturen beider Verbindungen werden im folgenden im Zusammenhang mit eigenen Ergebnissen diskutiert.

D. Darstellungsverfahren

Die Reaktionen,die bisher in der Literatur zur Darstellung von Alkali-Erdalkali-Phosphaten angewandt wurden,waren überwiegend Sinterverfahren,die keine für eine röntgenographische Strukturbestimmung geeigneten Einkristalle lieferten.
Andeutungen über eine Möglichkeit zur Synthese grobkristalliner Alkali-Erdalkali-Phosphate gaben die Arbeiten von L.Ouvrard (8) und H.Grandeau (9),die $KBePO_4$ in rhombischen Kristallnadeln aus Phosphat- und Sulfatschmelzen erhalten hatten.Sie trugen $BeCO_3$ in Alkaliphosphat-,bzw. $Be_3(PO_4)_2$ in Alkalisulfatschmelzen ein und erhielten nach dem Abkühlen der Schmelzen das $KBePO_4$,das wegen seiner Schwerlöslichkeit in H_2O leicht aus den erstarrten Schmelzen isoliert werden konnte.

1.Synthesen aus Salzschmelzen

Bei den eigenen Arbeiten wurde von den Alkali-,bzw. Erdalkalimetaphosphaten ausgegangen,die in der Schmelze - wie in der analytischen Chemie weithin verwendet (Phosphorsalzperle;Phosphataufschluß) - selbst hochgeglühte,sonst schwerlösliche Oxide zu lösen vermögen,z.B.

$$NaPO_3 \quad + \quad M^{II}O \longrightarrow NaM^{II}PO_4$$

Es lag nun nahe,diese Reaktion in einer Salzschmelze ablaufen zu lassen,wobei geschmolzene Alkalisulfate besonders geeignet schienen.Einerseits liegen ihre Schmelzpunkte in einem experimentell leicht zugänglichen Bereich (Tabelle 8),andererseits sollte ihre H_2O-Löslichkeit die Isolierung der voraussichtlich schwerlöslichen Alkali-Erdalkali-Phosphate erleichtern.
Leitfähigkeitsmessungen in geschmolzenem $NaPO_3$ haben gezeigt (2o),

	Li_2SO_4	Na_2SO_4	K_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4
Schmp. °C	86o	884	1o69	1o74	1o19

Tab. 8: Schmelzpunkte der Alkalisulfate (21).

daß in der Schmelze Na^+- und PO_3^--Ionen vorliegen. Das PO_3^--Ion ist ein starker O^{2-}-Akzeptor und bedingt das erwähnte gute Lösungsvermögen der Schmelze gegenüber Oxiden. Die geschmolzenen Alkalisulfate sind ebenfalls in Ionen, SO_4^{2-} und M^+, dissoziiert.
Sulfationen sind potentielle O^{2-}-Donatoren und können gemäß folgendem Gleichgewicht dissoziieren:

$$2\ SO_4^{2-} \longrightarrow S_2O_7^{2-} + O^{2-}$$

$$S_2O_7^{2-} \longrightarrow SO_3 + SO_4^{2-}$$

Setzt man PO_3^- in Sulfatschmelzen ein, so könnte es unter O^{2-}-Fixierung abreagieren:

$$PO_3^- + 2\ SO_4^{2-} \longrightarrow PO_4^{3-} + S_2O_7^{2-}$$

$$S_2O_7^{2-} \longrightarrow SO_3 + SO_4^{2-}$$

Das Gleichgewicht der Gesamtreaktion

$$PO_3^- + SO_4^{2-} \longrightarrow PO_4^{3-} + SO_3$$

liegt jedoch weitgehend auf der linken Seite, da das Sulfation stabiler als das Phosphation ist.
Nach G. Charlot (22) kann man eine pO^{2-}-Skala aufstellen, in der mit steigendem pO^{2-}-Wert die O^{2-}-Akzeptorstärke zunimmt (Abbildung 1).

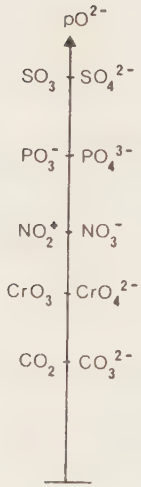


Abb.1: pO^{2-}-Skala für verschiedene sauerstoffhaltige Systeme in Salzschmelzen.

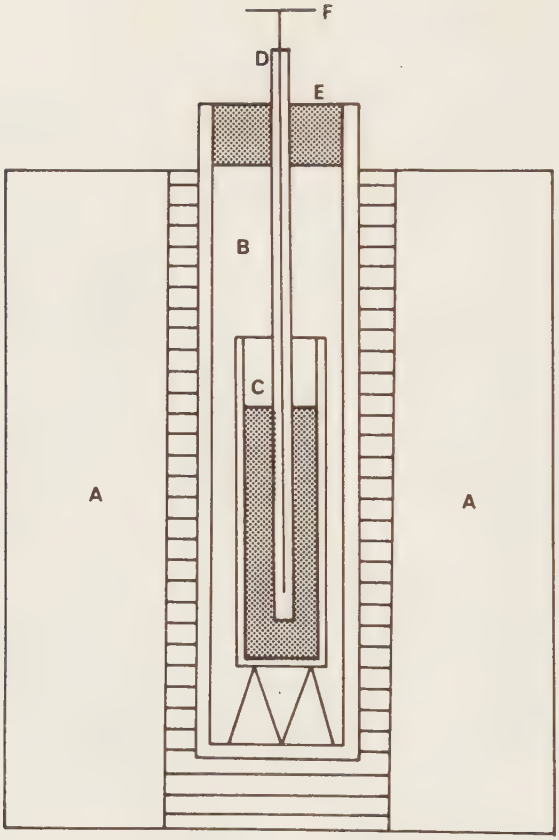
Das korrespondierende Paar SO_3/SO_4^{2-} liegt dabei oberhalb des Paares PO_3^-/PO_4^{3-}. Die O^{2-}-Akzeptorstärke des Metaphosphates sollte also in Sulfatschmelzen erhalten bleiben und allgemein die Reaktion

$$M^IPO_3 + M^{II}O \xrightarrow{M_2^{II}SO_4} M^IM^{II}PO_4$$

$$(M^I = Li,Na,K,Rb,Cs; M^{II} = Be,Mg)$$

ermöglichen.

Aus den durchgeführten Versuchen ergab sich das folgende allgemeine Darstellungsverfahren für die Alkali-Erdalkali-Phosphate $M^IM^{II}PO_4$. Alkalimetaphosphat und Erdalkalioxid werden in äquimolaren Mengen innig miteinander verrieben und mit der 1o-fachen Menge gepulverten Alkalisulfats vermischt. Dieses Reaktionsgemisch wird in einem Sinterkorundtiegel erhitzt, bis die Temperatur etwa 1oo °C oberhalb des Sulfatschmelzpunktes liegt. Ein in die Probe eingeführtes Pt/Rh-Thermoelement gestattet dabei eine Temperaturbeobachtung (Abb. 2 zeigt schematisch die Versuchsanordnung). Die erhaltene Schmelze



A = Ofen
B = Silitrohr
C = Korundtiegel mit Reaktionsgemisch
D = Thermofühler
E = Rohrverschluß
F = Thermoelement

Abb.2: Schema der Versuchsanordnung

wird anschließend bis zur einsetzenden Kristallisation des Sulfates langsam (bis zu 36 Stunden) abgekühlt.Nach Erstarren der Schmelze wird das Reaktionsgemisch etwa 15o °C unterhalb des Sulfatschmelzpunktes 24 Stunden lang getempert,bevor es innerhalb von ca. 1o Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt wird.Aus dem erhaltenen Schmelzkuchen lassen sich die Alkali-Erdalkali-Phosphate durch Auslaugen mit siedendem H_2O isolieren.

Auch die Darstellung der gemischten Erdalkali-Phosphate ist nach dieser Methode prinzipiell möglich:

$$M^{II}(PO_3)_2 + 2\ BeO \longrightarrow M^{II}(BePO_4)_2$$

$$M^{II}(PO_3)_2 + 2\ MgO \longrightarrow M^{II}(MgPO_4)_2$$

$$(M^{II} = Ca,Sr,Ba)$$

Ein Arbeiten in den entsprechenden Erdalkalisulfatschmelzen würde jedoch die Aufarbeitung und Isolierung des Reaktionsproduktes durch deren Schwer-,bzw. Unlöslichkeit nahezu unmöglich machen. Nachdem Versuche zur Darstellung von $NaBePO_4$ und $KBePO_4$ in den entsprechenden Alkalichloridschmelzen gezeigt hatten,daß hier die gleichen Produkte wie in den Sulfatschmelzen entstanden waren, wurden zur Darstellung der gemischten Erdalkali-Phosphate die entsprechenden Erdalkalichloride als Schmelzen herangezogen.Die Schmelzpunkte dieser Chloride sind in der Tabelle 9 aufgeführt. Es zeigte sich jedoch,daß -anders als bei den Alkali-Erdalkali-Phosphaten - die Reaktionen nicht einheitlich verliefen und chloridhaltige Nebenprodukte entstanden (Chloridphosphate wie z.B. Chlorspodiosit,Ca_2ClPO_4;Einzelheiten vergl. Seite 123).

2.Synthesen nach dem Sinterverfahren

Bei nahezu allen Umsetzungen in Salzschmelzen waren die Reaktionen der Metaphosphate mit MgO,bzw. BeO eindeutig in der geforderten Richtung verlaufen,solange keine Nebenreaktionen mit dem Schmelzmittel auftraten.Da besonders bei der Darstellung der Mg-Verbindungen in Chloridschmelzen weitgehend chloridhaltige Produkte entstanden und kein anderes geeignetes Schmelzmittel zur Verfügung stand,wurden zur Darstellung der Erdalkali-Mg-Phosphate $M^{II}(MgPO_4)_2$ (M^{II} = Ca,Sr,Ba) die entsprechenden Erdalkalimetaphosphate nach

$$M^{II}(PO_3)_2 + 2\ MgO \longrightarrow M^{II}(MgPO_4)_2$$

mit der geforderten Menge MgO innig miteinander vermischt und im Pt-Tiegel bei etwa 9oo °C zusammengesintert.Die so erhaltenen Sinterprodukte wurden fein pulverisiert und nochmals auf etwa 9oo °C erhitzt.Bei allen Sinterreaktionen wurden Glühverlustbestimmungen durchgeführt,wobei der Substanzverlust jeweils in der Größenordnung von 1% der Gesamteinwage lag.Da keine Einkristalle isoliert werden konnten,konnte anhand der von den Sinterprodukten angefertigten,linienreichen Pulverdiagrammen allerdings nicht eindeutig entschieden werden,ob die gewünschte Verbindung oder ein Gemenge von Reaktionsprodukten entstanden war.

	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
Schmp. °C	772	873	962

Tab. 9: Schmelzpunkte der Erdalkalichloride (23).

E. Die dargestellten Verbindungen

I. Alkali-Beryllium-Phosphate

1. Versuch zur Darstellung von $LiBePO_4$

Ein innig verriebenes Gemisch aus stöchiometrischen Mengen von $LiPO_3$ und $Be(OH)_2$ wurde mit der 1o-fachen Gewichtsmenge an Li_2SO_4 gemäß folgender Umsatzgleichung im Korundtiegel aufgeschmolzen:

$$LiPO_3 + Be(OH)_2 \xrightarrow[1100\ ^\circ C]{Li_2SO_4} LiBePO_4 + H_2O$$

Der erstarrte Schmelzkuchen wurde mit Wasser eluiert.Als Rückstand verblieben sechseckige,prismenförmige Kristalle,die an den Prismenenden allerdings alle beschädigt waren.Eine genaue Kristallformbeschreibung ist deshalb nicht möglich.In Abbildung 3 ist ein Querschnitt des Kristalles senkrecht zur Stäbchenachse dargestellt.

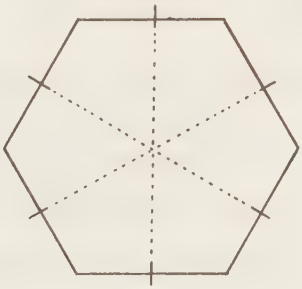


Abb.3: Querschnitt eines "$LiBePO_4$"-Kristalles

Alle ausgebildeten Kristallflächen stehen unter einem Winkel von jeweils 12o $^\circ$ zueinander,d.h.,die Substanz ist mindestens trigonal. Eine Analyse ergab die in Tabelle 10 aufgeführten Werte.
Diese Analysenwerte stimmen mit den für eine Stöchiometrie $LiBePO_4$

	% Li	% Be	% P	% O (Diff.)
gef.	1o.1	6.1	22.2	61.6
ber.	6.25	8.12	27.9	57.6

Tab.10: Vergleich der für das $LiBePO_4$ berechneten mit den gefundenen Analysenwerten.

geforderten Werten nicht überein.Berechnet man aus den gefundenen Werten die Atomverhältnisse,so erhält man etwa Li : Be : P : O = 2 : 1 : 1 : 5.Diese Atomverhältnisse passen sehr gut zu einer Stöchiometrie $LiBePO_4$.LiOH.In Tabelle 11 sind die für diese Verbindung berechneten Werte den gefundenen Analysenwerten gegenübergestellt.

	% Li	% Be	% P	% O/H (Diff.)
gef.	1o.1	6.1	22.2	61.6
ber.	1o.3	6.68	22.95	6o.4

Tab.11: Analysenwerte für $LiBePO_4$.LiOH

Über Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen wurden die Gitterkonstanten bestimmt und das reziproke Gitter konstruiert (Abb. 4). Nach den systematischen Auslöschungen im reziproken Gitter und nach der Intensitätsverteilung der Reflexe auf den Weissenbergaufnahmen stehen folgende Raumgruppen zur Wahl: $P3c1 - C_{3v}^3$,$P31c - C_{3v}^4$,$P\bar{3}1c - D_{3d}^2$ und $P\bar{3}c1 - D_{3d}^4$.
Die Dichte ergab sich zu $D_{exp} = 2.33\ g/cm^3$.Für eine Stöchiometrie $LiBePO_4$ errechnen sich damit 13.6 (d.h. 14) Formeleinheiten in der Elementarzelle.Für eine Stöchiometrie $LiBePO_4$.LiOH errechnen sich 11.3 (d.h. 12) Formeleinheiten in der Elementarzelle.Die röntgeno-

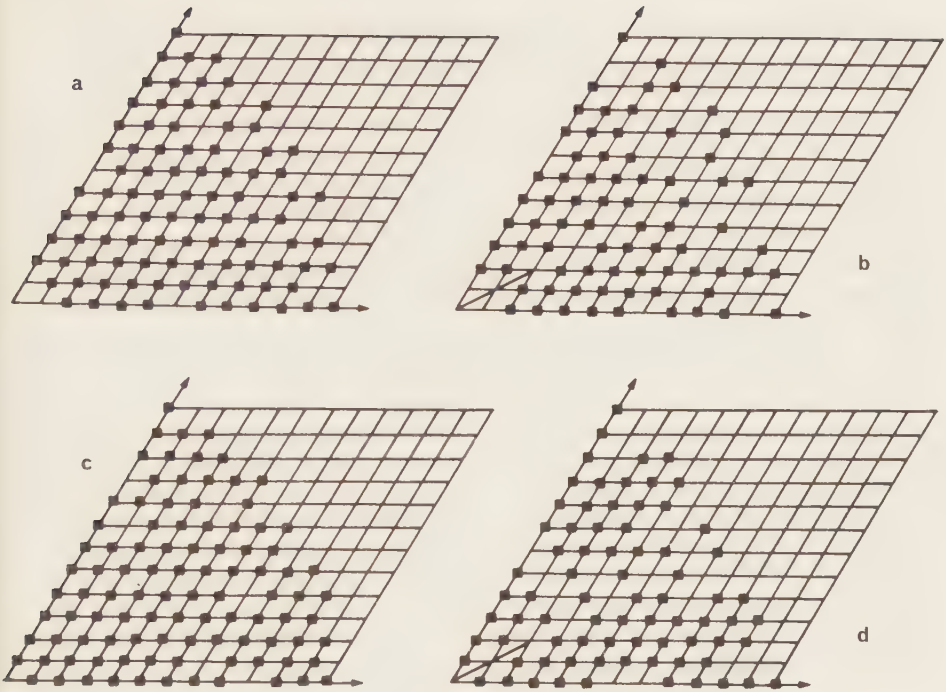


Abb.4: Reziprokes Gitter des $LiBePO_4.LiOH$: a) hko-Äquator, b) hk1-Ebene, c) hk2-Ebene, d) hk3-Ebene.

graphische Dichte errechnet sich für 14 Formeleinheiten $LiBePO_4$ zu $D_{rö}$ = 2.39 g/cm^3, für 12 Formeleinheiten $LiBePO_4.LiOH$ zu $D_{rö}$ = 2.48 g/cm^3.

Da die Substanz bei ca. 1100 °C dargestellt wurde, erscheint das Vorliegen von OH-Gruppen bei dieser Temperatur zweifelhaft, wenn auch nach Literaturangaben (24) in geschmlzenem NaOH bei 900 °C noch OH-Gruppen vorliegen. Daher wurde von einer Substanzprobe, die 8 Tage bei ca. 110 °C im Trockenschrank aufbewahrt worden war,

ohne KBr-Zusatz ein Preßling angefertigt, der in einem Perkin-Elmer-IR-Spektrographen vermessen wurde. In dem erhaltenen Spektrum trat bei einer Wellenzahl von 3400 cm^{-1} ein verwaschener Peak auf, von dem auf die Anwesenheit von OH-Gruppen geschlossen werden könnte. Nimmt man die Analysenwerte, das IR-Spektrum und den Umstand, daß 12 Formeleinheiten in der Elementarzelle eher zu einer trigonalen Symmetrie passen, so liegt der Schluß nahe, daß es sich bei der vorliegenden Substanz nicht um $LiBePO_4$ sondern um $LiBePO_4.LiOH$ handelt. Im vorliegenden Fall wäre aber auch noch zu diskutieren, daß die analysierten Kristalle erst beim Eluieren der Schmelze entstehen.

In Tabelle 12 sind die kristallographischen Daten zusammengefaßt.

Verbindung	$LiBePO_4.LiOH$
Achsen (Å)	a = 11.51
	c = 9.37
	c/a = 0.814
Volumen der EZ ($Å^3$)	1078
Raumgruppen	$P3c1 - C_{3v}^3$, $P31c - C_{3v}^4$,
	$P\bar{3}1c - D_{3d}^2$, $P\bar{3}c1 - D_{3d}^4$
Zahl der Formeleinheiten in der EZ	12
Dichte (g/cm^3)	
D_{exp}	2.33
$D_{rö}$	2.48

Tab.12: Kristallographische Daten des $LiBePO_4.LiOH$

Θ_{beob}	Θ_{ber}	$\sin^2\Theta_{beob}$	$\sin^2\Theta_{ber}$	$\Delta\sin^2\Theta$	h k l
6.50	6.483	0.0128	0.0127	0.0001	1 0 1 0 1 1
7.66	7.698	0.0178	0.0179	0.0001	1 1 0
8.90	8.898	0.0239	0.0239	0.0000	2 0 0 0 2 0
9.50	9.471	0.0272	0.0271	0.0001	0 0 2
10.10	10.090	0.0308	0.0307	0.0001	2 0 1 0 2 1
10.50	10.475	0.0332	0.0331	0.0001	1 0 2 0 1 2
11.87	11.807	0.0422	0.0419	0.0003	2 1 0 1 2 0
12.25	12.249	0.0450	0.0450	0.0000	1 1 2
12.75	12.741	0.0487	0.0486	0.0001	2 1 1 1 2 1
13.28	13.052	0.0522	0.0510	0.0012	2 0 2 0 2 2
	13.416		0.0538	0.0016	3 0 0 0 3 0
15.23	15.223	0.0689	0.0689	0.0000	2 1 2 1 2 2
16.95	16.901	0.0850	0.0845	0.0005	3 1 1 1 3 1
	16.934		0.0848	0.0002	2 0 3 0 2 3
18.00	18.020	0.0955	0.0957	0.0002	4 0 0 0 4 0
18.75	18.669	0.1033	0.1025	0.0008	4 0 1 0 4 1
	18.699		0.1028	0.0005	2 1 3 1 2 3
	18.891		0.1048	0.0015	3 1 2 1 3 2
19.25	19.213	0.1087	0.1083	0.0004	0 0 4

Tab.13: $LiBePO_4.LiOH$; Indizierung der Pulveraufnahme

Mit Hilfe der Einkristalldaten konnte die Pulveraufnahme des Produktes eindeutig indiziert werden, was auf eine einheitliche

Gesamtreaktion hinweist.Tabelle 13 zeigt die Indizierung der Pulveraufnahme.

2. Natrium-Be-Phosphat,$NaBePO_4$

Stöchiometrische Mengen von $NaPO_3$ und Berylliumoxid setzen sich in NaCl- und Na_2SO_4-Schmelzen nach der Gleichung

$$NaPO_3 + BeO \xrightarrow[1000\ ^\circ C]{NaCl\ od.\ Na_2SO_4} NaBePO_4$$

zu einer Verbindung der Stöchiometrie $NaBePO_4$ um,die in Form sehr dünner,farbloser,plättchenförmiger Kristalle mit unregelmäßigen Begrenzungen kristallisiert.

Diese Verbindung entsteht auch beim Zusammenschmelzen eines stöchiometrischen Gemisches von BeO und $NaPO_3$ im Plasmabrenner,wie ein Vergleich der Pulveraufnahmen zeigt.Eine Analyse lieferte die in Tabelle 14 aufgeführten Werte.

	% Na	% Be	% PO_4
gef.	18.81	7.99	72.91
ber.	18.11	7.1o	74.8o

Tab.14: Analysenwerte des $NaBePO_4$

Über Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen wurden die Gitterparameter bestimmt und das reziproke Gitter konstruiert.Eine Dichtebestimmung nach der Schwebemethode mit $HCCl_3$ und $HCBr_3$ ergab den Wert $D_{exp} = 2.82\ g/cm^3$.

Die so gefundenen Gitterkonstanten und kristallographischen Daten sind im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch mit denjenigen des Beryllonits (18).Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 15 einan-

der gegenübergestellt.

Die Kristallstruktur des Beryllonits wurde von N.J.Golovastikov bestimmt und wird im Vergleich zur Struktur des $KBePO_4$ auf Seite diskutiert.

Verbindung	$NaBePO_4$	Beryllonit
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Achsen (Å)	a = 8.17 b = 7.78 c = 14.o8 β = 9o ^{o}	a = 8.16 b = 7.79 c = 14.o8 β = 9o ^{o}
Volumen der EZ	895.6	895.o
Raumgruppe	C_{2h}^5 - $P2_1/n$	C_{2h}^5 - $P2_1/n$
Dichte (g/cm^3)		
D_{exp}	2.82	2.83
$D_{rö}$	2.82	2.82
Zahl der Formeleinheiten in der EZ	12	12

Tab.15: Vergleich der kristallographischen Daten des synthetischen $NaBePO_4$ mit denen des Beryllonits.

3. Kalium-Be-Phosphat, $KBePO_4$

Stöchiometrische Mengen von KPO_3 und $Be(OH)_2$ wurden mit der 1o-fachen Gewichtsmenge K_2SO_4 in einer Reibschale innig miteinander vermischt und nach dem beschriebenen Verfahren aufgeschmolzen.

$$KPO_3 + Be(OH)_2 \xrightarrow[1o5o\ ^oC]{K_2SO_4} KBePO_4 + H_2O$$

Nach dem Auslaugen des Schmelzkuchens mit Wasser wurden farblose Kristallnadeln erhalten, die alle an den beiden Enden Bruchstellen

hatten,weshalb eine vollständige Kristallformbeschreibung und damit eine optische Bestimmung der Kristallklasse nicht möglich war.Der Querschnitt der Nadeln ist in der Abbildung 5 wiedergegeben.

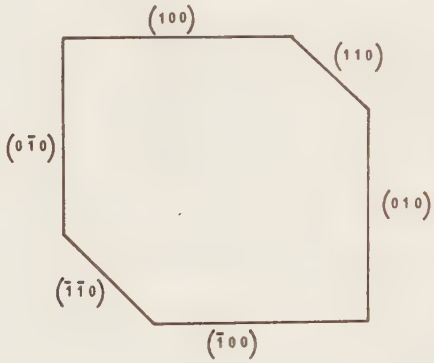


Abb.5: Querschnitt eines $KBePO_4$-Kristalles

Die Signale aller Flächen waren verwaschen und daher nicht genau zu vermessen.Sie gestatteten aber zusammen mit dem röntgenographisch bestimmten Achsverhältnis eine Indizierung der ausgebildeten Kristallflächen (Abb.5).

Eine Analyse des Reaktionsproduktes lieferte die in Tabelle 16 aufgeführten Werte.

	% K	% Be	% PO_4
gef.	28.o5	6.46	67.48
ber.	28.o3	6.3o	66.37

Tab.16: Analysenwerte des $KBePO_4$

Die gefundenen Werte stimmen gut mit den für eine Stöchiometrie $KBePO_4$ geforderten Werten überein.Aus Drehkristall-,Weissenberg-

und Precessionaufnahmen ergab sich eine orthorhombische Elementarzelle. Eine Dichtebestimmung nach der Schwebemethode in $HCCl_3$ und $HCBr_3$ lieferte den Wert $D_{exp} = 2.7o\ g/cm^3$.

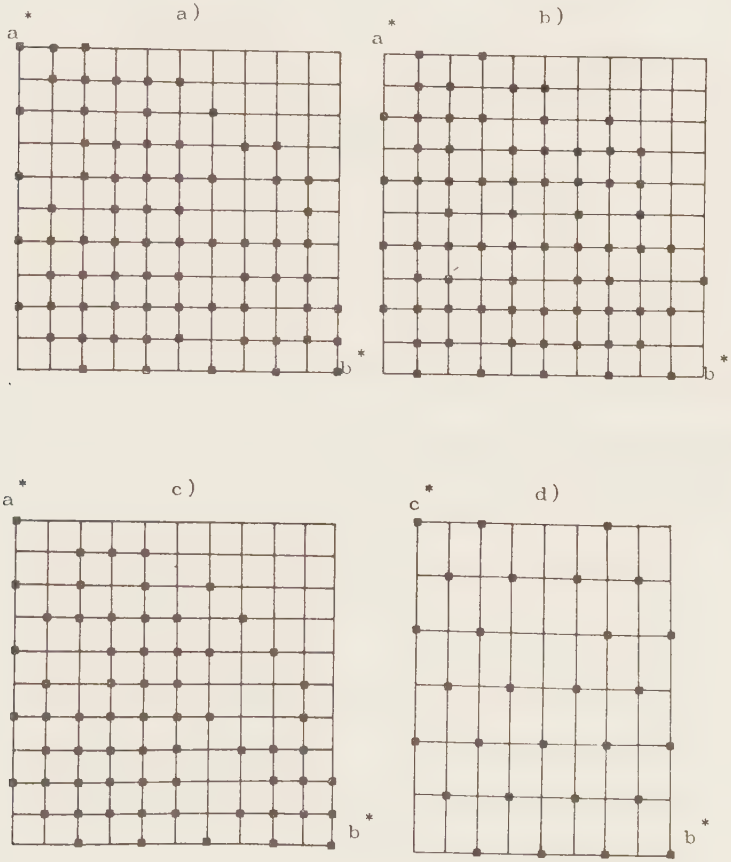


Abb.6: Reziprokes Gitter des $KBePO_4$; a) hko-Äquator, b) hk1-Ebene, c) hk2-Ebene, d) okl-Äquator.

Mit diesem Wert und den Gitterkonstanten ergibt sich für die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle der Wert Z = 4. Mit Z = 4

und den röntgenographisch ermittelten Gitterkonstanten ergibt sich die röntgenographische Dichte zu $D_{rö} = 2.71\ g/cm^3$.
Aus den von den einzelnen Schichtlinien aufgenommenen Weissenbergaufnahmen wurden die in Abbildung 6 wiedergegebenen Schichten des reziproken Gitters konstruiert.Eine Precessionaufnahme lieferte den okl-Äquator.Im reziproken Gitter sind Reflexe nur nach folgenden Bedingungen vorhanden:

hkl: no conditions	(hoo: h = 2n)
hko: no conditions	(oko: k = 2n)
hol: h = 2n	(ool: l = 2n)
okl: k + l = 2n	

Danach sind für das $KBePO_4$ die Raumgruppen D_{2h}^{16} und C_{2v}^{9} zu diskutieren.Eine Entscheidung zugunsten einer der zur Diskussion stehenden Raumgruppen erscheint zunächst nicht möglich.Rein räumliche Überlegungen machen jedoch die Raumgruppe D_{2h}^{16} äußerst unwahrscheinlich. Die achtzählige Punktlage 8d kann in dieser Raumgruppe mit O^{2-}-Ionen nicht besetzt werden.Diese Punktlage fordert nämlich,daß in Richtung der kurzen c-Achse (5.oo Å) zwei O^{2-}-Ionen übereinanderliegen.Dies ist aber bei einem O^{2-}-Ionendurchmesser von 2.8o Å sehr unwahrscheinlich.Weiterhin läßt sich zeigen,daß bei einer ausschließlichen Besetzung der zur Verfügung stehenden vierzähligen Punktlagen bei den vorgegebenen Zelldimensionen aus sterischen Gründen keine PO_4-Tetraeder möglich sind.Die Entscheidung muß also zugunsten der Raumgruppe C_{2v}^{9} fallen,was durch spätere Strukturberechnungen bestätigt wird.Die kristallographischen Daten des $KBePO_4$ sind in der Tabelle 17 zusammengefaßt.

Verbindung	$KBePO_4$
Kristallsystem	orthorhombisch
Achsen (Å)	a = 8.3o
	b = 8.47
	c = 5.oo
Volumen der EZ ($Å^3$)	352.1
Raumgruppe	C^9_{2v}- $Pna2_1$
Zahl der Formeleinheiten in der EZ	4
Dichte (g/cm^3)	
D_{exp}	2.7o
$D_{rö}$	2.71

Tab.17: Kristallographische Daten des $KBePO_4$

Über die Einkristalldaten war es leicht möglich, die Pulveraufnahme des $KBePO_4$ zu indizieren. Tabelle 18 zeigt diese Indizierung.

Θ_{beob}	Θ_{ber}	$\sin^2\Theta_{beob}$	$\sin^2\Theta_{ber}$	$\Delta\sin^2\Theta$	h k l
7.45	7.472	0.0168	0.0169	0.0001	1 1 0
10.70	10.314	0.0345	0.0321	0.0024	0 1 1
	10.488		0.0331	0.0014	0 2 0
	10.705		0.0345	0.0000	2 0 0
11.75	11.636	0.0415	0.0407	0.0008	1 1 1
	11.792		0.0418	0.0003	1 2 0
	11.938		0.0428	0.0013	2 1 0
13.95	13.970	0.0581	0.0583	0.0002	2 0 1
15.00	14.951	0.0670	0.0666	0.0004	2 1 1
	15.075		0.0676	0.0006	2 2 0
16.75	16.763	0.0830	0.0832	0.0002	1 3 0
17.00	17.045	0.0855	0.0859	0.0004	3 1 0
17.60	17.599	0.0914	0.0914	0.0000	2 2 1
18.00	17.960	0.0955	0.0951	0.0004	0 0 2
18.30	18.274	0.0986	0.0983	0.0003	0 3 1
19.30	19.089	0.1092	0.1070	0.0022	1 3 1
	19.284		0.1091	0.0001	2 3 0
	19.342		0.1097	0.0005	3 1 1
	19.441		0.1108	0.0016	3 2 0
19.60	19.552	0.1125	0.1120	0.0005	1 1 2
21.25	20.932	0.1314	0.1282	0.0032	0 2 2
	21.100		0.1296	0.0018	2 0 2
	21.350		0.1325	0.0011	0 4 0
	21.374		0.1328	0.0014	2 3 1
21.70	21.519	0.1367	0.1346	0.0021	3 2 1
	21.711		0.1368	0.0002	1 2 2
	21.797		0.1379	0.0012	2 1 2
	21.809		0.1380	0.0013	4 0 0
22.90	22.962	0.1514	0.1522	0.0008	3 3 0

Tab.18: $KBePO_4$; Indizierung der Pulveraufnahme.

4. Rubidium-Be-Phosphat

Stöchiometrische Mengen von $RbPO_3$ und $Be(OH)_2$ wurden mit der 1o-fachen Gewichtsmenge Rb_2SO_4 nach dem üblichen Verfahren zusammengeschmolzen.

$$RbPO_3 + Be(OH)_2 \xrightarrow[115o\ ℃]{Rb_2SO_4} RbBePO_4 + H_2O$$

Aufarbeiten lieferte farblose,in verdünnten Säuren schwerlösliche Kristallnadeln,die das gleiche Aussehen wie die erhaltenen $KBePO_4$-Kristalle zeigten.Weissenbergaufnahmen bestätigten die nach dieser äußeren Erscheinung erwartete Isotypie mit der K-Verbindung.Aus Drehkristall-,Weissenberg- und Precessionaufnahmen ergab sich ebenfalls eine orthorhombische Elementarzelle.Die Auslöschungsregeln im reziproken Gitter (Abb.7) und die weiteren Strukturberechnungen ergaben ebenfalls die Raumgruppe C_{2v}^9- $Pna2_1$.Eine Dichtebestimmung nach der Verdrängungsmethode ergab den Wert D_{exp} = 3.o6 g/cm^3,mit dem sich für die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle ebenfalls der Wert Z = 4 ergab.Eine Dichteberechnung ergab deb Wert $D_{rö}$ = 3.21 g/cm^3.In Tabelle 19 sind die kristallographischen Daten des $RbBePO_4$ zusammengefaßt.

Tab.19: Kristallographische Daten des $RbBePO_4$.

Verbindung	$RbBePO_4$
Kristallsystem	orthorhombisch
Achsen (Å)	a = 8.65 b = 8.68 c = 5.o4
Volumen der EZ (Å^3)	378.4
Raumgruppe	C_{2v}^9- $Pna2_1$
Zahl der Formeleinheiten in der EZ	4
D_{exp} (g/cm^3)	3.o6
$D_{rö}$ (g/cm^3)	3.21

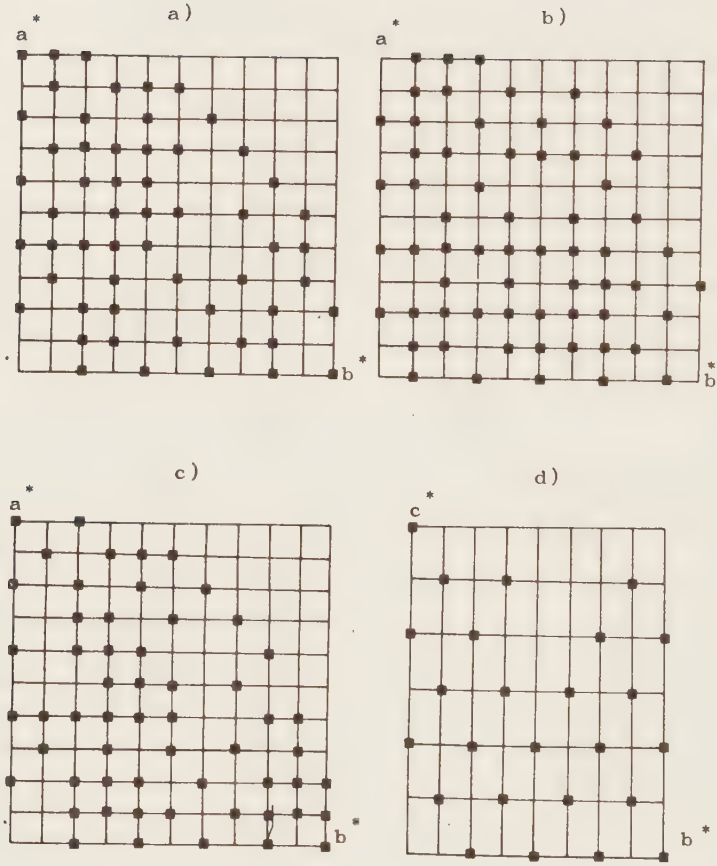


Abb.7: Reziprokes Gitter des $RbBePO_4$: a)hko-Äquator, b)hk1-Ebene, c)hk2-Ebene, d)ok1-Äquator.

Tabelle 20 zeigt die Indizierung der Pulveraufnahme, die über die Einkristalldaten leicht vorgenommen werden konnt.

θ_{beob}	θ_{ber}	$\sin^2\theta_{beob}$	$\sin^2\theta_{ber}$	$\Delta\sin^2\theta$	h	k	l
7.25	7.228	o.o159	o.o158	o.ooo1	1	1	o
1o.25	1o.187	o.o317	o.o313	o.ooo4	o	1	1
	1o.231		o.o316	o.ooo1	o	2	o
	1o.267		o.o318	o.ooo1	2	o	o
11.45	11.423	o.o394	o.o392	o.ooo2	1	1	1
	11.462		o.o395	o.ooo1	1	2	o
	11.486		o.o397	o.ooo3	2	1	o
13.5o	13.584	o.o545	o.o552	o.ooo7	2	o	1
14.55	14.523	o.o631	o.o629	o.ooo2	1	2	1
	14.543		o.o631	o.oooo	2	1	1
	14.574		o.o633	o.ooo2	2	2	o
16.15	16.317	o.o773	o.o789	o.oo16	1	3	o
16.4o	16.363	o.o797	o.o794	o.ooo3	3	1	o
17.9o	17.813	o.o945	o.o936	o.ooo9	o	o	2
	17.892		o.o944	o.ooo1	o	3	1
18.75	18.656	o.1o32	o.1o23	o.ooo9	1	3	1
	18.697		o.1o28	o.ooo4	2	3	o
	18.698		o.1o28	o.ooo4	3	1	1
	18.723		o.1o3o	o.ooo2	3	2	o
19.4o	19.315	o.11o3	o.1o94	o.ooo9	1	1	2
2o.85	2o.716	o.1267	o.1251	o.oo16	o	2	2
	2o.735		o.1254	o.oo13	2	o	2
	2o.8o5		o.1262	o.ooo5	2	3	1
	2o.8o8		o.1262	o.ooo5	o	4	o
	2o.828		o.1264	o.ooo3	3	2	1
	2o.885		o.1271	0.ooo4	4	o	o

Tab.20: $RbBePO_4$;Indizierung der Pulveraufnahme.

5. Cäsium-Be-Phosphat, $CsBePO_4$

Stöchiometrische Mengen von $CsPO_3$ und $Be(OH)_2$ wurden mit der 1o-fachen Gewichtsmenge Cs_2SO_4 in einer Reibschale innig vermengt und nach dem beschriebenen Verfahren aufgeschmolzen.

$$CsPO_3 + Be(OH)_2 \xrightarrow[1000\ ^\circ C]{Cs_2SO_4} CsBePO_4 + H_2O$$

Nach dem Auslaugen des Schmelzkuchens mit H_2O verblieben sehr feine Kristallnädelchen, nicht unähnlich den $KBePO_4$- und $RbBePO_4$-Kristallen. Die Verbindung ist in verdünnten Säuren schwerlöslich. Die Analysenwerte sind in Tabelle 21 zusammengestellt.

	% Be	% PO_4	% Cs (Diff.)
gef.	4.8	4o.1	55.1
ber.	3.9	4o.o	56.1

Tab.21: Analysenwerte des $CsBePO_4$.

Eine Dichtebestimmung nach der Verdrängungsmethode ergab den Wert $D_{exp} = 3.33\ g/cm^3$.

Drehkristallaufnahmen mit der Stäbchenachse als Drehachse zeigen zusätzlich zum Äquator zwei Schichtlinien. Es errechnet sich längs dieser Achse eine Identität von 4.93 Å. Weißenbergaufnahmen der Schichtebenen zeigen keinerlei Symmetrie. Bis zur Niederschrift dieser Arbeit lagen keine weiteren Aufnahmen mit anderen Kristalljustierungen vor, so daß noch keine endgültigen Aussagen über das Kristallsystem gemacht werden können.

II. Erdalkali-Beryllium-Phosphate

1. Calcium-Be-Phosphat, $Ca(BePO_4)_2$

Zur Darstellung von $Ca(BePO_4)_2$ wurden stöchiometrische Mengen von $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$ und $Be(OH)_2$ mit der 1o-fachen Gewichtsmenge $CaCl_2$ gemäß folgender Umsatzgleichung zusammengeschmolzen:

$$Ca(H_2PO_4)_2.H_2O + 2\ Be(OH)_2 \xrightarrow[1o5o\ ^\circ C]{CaCl_2} Ca(BePO_4)_2 + 5\ H_2O$$

Bei allen Ansätzen entstand kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch zweier Substanzen, von denen eine chloridhaltig war. Neben einer feinkristallinen Substanz fanden sich stäbchenförmige Kristalle. Diese farblosen Kristallstäbchen erwiesen sich röntgenographisch als Chlor-Spodiosit, Ca_2ClPO_4 (vergl. Anhang S.123). Die chemische Analyse des Substanzgemisches ergab die in Tabelle 22 aufgeführten Werte.

	Reaktions-produkt	$Ca(BePO_4)_2$	Ca_2ClPO_4
% Ca	2o.79	16.13	38.oo
% Be	5.37	7.27	o.oo
% PO_4	69.42	76.6o	45.1o
% Cl	4.4o	o.oo	16.9o

Tab.22: Analysenwerte für das Reaktionsprodukt, sowie die berechneten Werte für Ca_2ClPO_4 und $Ca(BePO_4)_2$.

In Tabelle 32 sind auch die berechneten Werte für das $Ca(BePO_4)_2$ und das Ca_2ClPO_4 aufgeführt. Mittels des gefundenen Chlorgehaltes ist eine Aufteilung der Analysenwerte für PO_4 und Ca möglich.

Durch Umrechnen der gefundenen Werte erhält man für das $Ca(BePO_4)_2$ das Analysenergebnis der Tabelle 23.

	% Ca	% PO_4	% Be
gef.	15.o3	77.6o	7.25
ber.	16.13	76.6o	7.27

Tab.23: Analysenwerte des $Ca(BePO_4)_2$

Mit diesen Werten ist die Stöchiometrie des $Ca(BePO_4)_2$ durch das Atomverhältnis Ca : Be : PO_4 = 1 : 2 : 2 gesichert.Der Gehalt des Reaktionsproduktes an Ca_2ClPO_4 beträgt 15.4 %.
Die nach der Verdrängungsmethode bestimmte Dichte ergab den Wert D_{exp} = 3.14 g/cm^3,der jedoch nicht genau dem reinen $Ca(BePO_4)_2$ entspricht,da sich Ca_2ClPO_4 im Reaktionsprodukt befand.Aus dem gefundenen Gehalt an Chlor-Spodiosit und seiner bekannten Dichte D_{CS} = 3.o3 g/cm^3 läßt sich die Dichte des $Ca(BePO_4)_2$ errechnen:

$$m.D_{Ca(BePO_4)_2} + n.D_{CS} = 3.14 \quad (g/cm^3)$$

m und n geben den Gehalt an $Ca(BePO_4)_2$ und Ca_2ClPO_4 an (m = 1.oo und n = o.oo entsprächen dem reinen Calcium-Be-Phosphat;m + n = 1).
Die Dichte des $Ca(BePO_4)_2$ ergibt sich mit m = o.846 und n = o.154 zu D = 3.16 g/cm^3.
Es gelang nicht,Einkristalle von $Ca(BePO_4)_2$ zu isolieren und damit die Elementarzelle zu bestimmen.Ebenso war es nicht möglich,die Pulveraufnahme zu indizieren.
$Ca(BePO_4)_2$ kommt als Mineral unter der Bezeichnung Hurlbutit vor. Dichte und Linienfolge auf dem Pulverdiagramm sind jedoch deutlich verschieden (25) von den hier gefundenen Daten.Abbildung 8

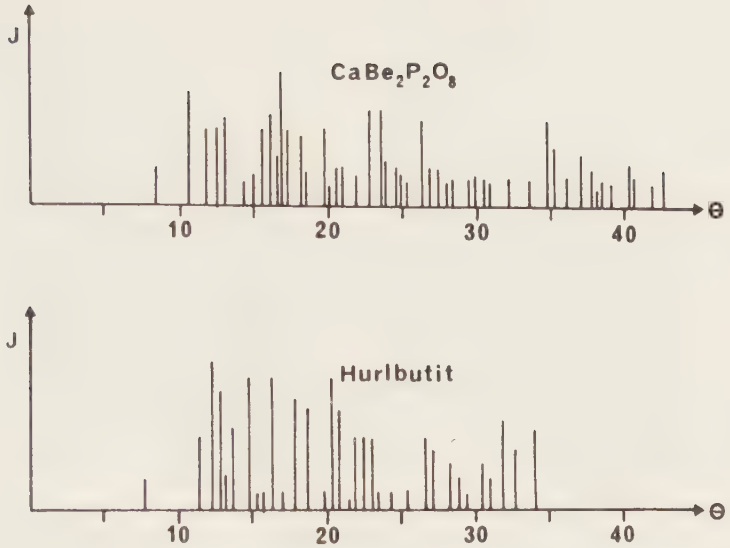


Abb.8: Vergleich der Pulverdiagramme von $Ca(BePO_4)_2$ und Hurlbutit.

zeigt einen Vergleich der Pulverdiagramme.Es entsteht also aus der Schmelze eine von Hurlbutit verschiedene $Ca(BePO_4)_2$-Modifikation.

2. Strontium-Be-Phosphat,$Sr(BePO_4)_2$

Zur Darstellung des $Sr(BePO_4)_2$ wurden stöchiometrische Mengen von $Be(OH)_2$ und $Sr(H_2PO_4)_2.H_2O$ mit der 1o-fachen Gewichtsmenge $SrCl_2$ aufgeschmolzen.

$$Sr(H_2PO_4)_2.H_2O + 2\ Be(OH)_2 \xrightarrow[1000\ ^\circ C]{SrCl_2} Sr(BePO_4)_2 + 5\ H_2O$$

Auch hier lieferte die Umsetzung zwei verschiedene Verbindungen:

als Hauptprodukt das $Sr(BePO_4)_2$ und als Nebenprodukt eine chloridhaltige Substanz,vermutlich Sr_2ClPO_4 (analog dem Ca_2ClPO_4).Dieses Nebenprodukt wurde nicht näher untersucht,da keine brauchbaren Einkristalle gefunden werden konnten.Das $Sr(BePO_4)_2$ kristallisierte in kurzen,klaren,durchsichtigen Stäbchen.
Der Anteil der chloridhaltigen Substanz war in den verschiedenen Ansätzen verschieden groß,und zwar entstand bei sehr langsamem Abkühlen weniger Nebenprodukt als bei schnellerem Abkühlen.
Die Analyse eines besonders langsam abgekühlten Ansatzes,der am wenigsten Sr_2ClPO_4 enthielt,ergab das Ergebnis der Tabelle 24,in der auch die berechneten Werte für das $Sr(BePO_4)_2$ und das Sr_2ClPO_4 aufgeführt sind.

	Reaktionsprodukt	$Sr(BePO_4)_2$	Sr_2ClPO_4
% Sr	29.89	29.64	57.4o
% PO_4	58.75	64.26	31.oo
% Be	5.35	6.1o	o.oo
% Cl	1.75	o.oo	11.6o

Tab.24: Analysenwerte für das Reaktionsprodukt,sowie die berechneten Werte für $Sr(BePO_4)_2$ und Sr_2ClPO_4.

Über den Chlorgehalt lassen sich unter der Annahme des Vorliegens von Sr_2ClPO_4 die Analysenwerte korrigieren (Tab.25).
Mit dem Verhältnis von Sr : Be : PO_4 = 1 : 2 : 2 erscheint die Stöchiometrie zu $Sr(BePO_4)_2$ als gesichert.Es wurde versucht,das Produktgemisch in einem Soxhlet mit Wasser als Lösungsmittel zu trennen.Der Versuch lief nahezu einen Monat.Ein Vergleich der Pul-

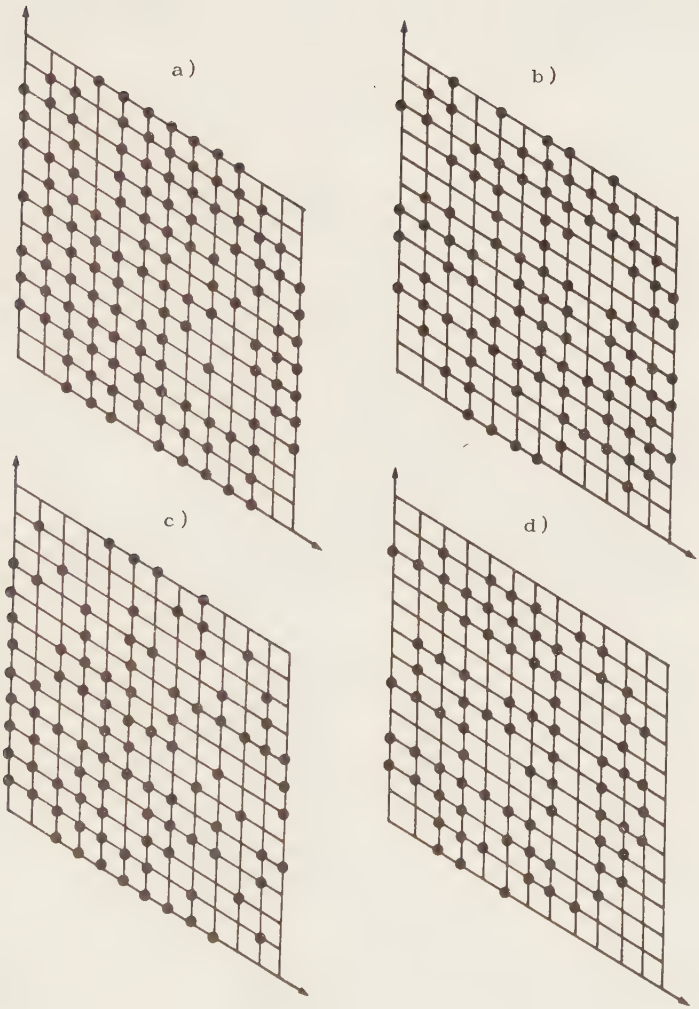


Abb.9: Reziprokes Gitter des $Sr(BePO_4)_2$: a) hko-Äquator, b) hk1-Ebene, c) hk2-Ebene, d) hk3-Ebene.

veraufnahmen vor und nach diesem Versuch zeigte jedoch, daß sich die zwei Verbindungen auf diesem Weg nicht trennen ließen.

	% Sr	% PO_4	% Be
korr.	27.21	62.o6	6.o3
ber.	29.64	64.26	6.1o

Tab.25: Korrigierte Analysenwerte des $Sr(BePO_4)_2$

Über Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen wurden die Symmetrien und die Gitterkonstanten des $Sr(BePO_4)_2$ bestimmt. In der Abbildung 9 ist das reziproke Gitter dargestellt.

Verbindung	$Sr(BePO_4)_2$
Kristallsystem	hexagonal
Achsen (Å)	a = 9.85 c = 7.11 c/a = o.72
Volumen der EZ ($Å^3$)	689
Anzahl der Formeleinheiten in der EZ	6
Raumgruppen	$P6 - C_6^1$, $P\bar{6} - C_{3h}^1$, $P6/m - C_{6h}^1$
Dichte (g/cm^3)	
D_{exp}	4.3o
$D_{rö}$	4.29

Tab.26: Kristallographische Daten des $Sr(BePO_4)_2$

Man beobachtet keine systematischen Auslöschungen. Es liegt eine sechszählige Drehachse vor. Danach kommen bei Berücksichtigung der

Lauesymmetrie folgende Raumgruppen für das $Sr(BePO_4)_2$ in Frage: $P6 - C_6^1$, $P\bar{6} - C_{3h}^1$ und $P6/m - C_{6h}^1$. In der Tabelle 26 sind die kristallographischen Daten zusammengefaßt.

3. Barium-Be-Phosphat, $Ba(BePO_4)_2$

Zur Darstellung des $Ba(BePO_4)_2$ wurden stöchiometrische Mengen von $Be(OH)_2$ und $Ba(H_2PO_4)_2$ mit der 1o-fachen Gewichtsmenge von $BaCl_2$ zusammengeschmolzen.

$$Ba(H_2PO_4)_2 + 2\ Be(OH)_2 \xrightarrow[1000\ ^\circ C]{BaCl_2} Ba(BePO_4)_2 + 4\ H_2O$$

Durch besonders langsames Abkühlen konnte aus einem Ansatz ein einheitliches, chloridfreies Produkt erhalten werden. Es kristallisierte in matten, annähernd oktaedrischen Kristallen aus. Die Analysenwerte sind in der Tabelle 27 zusammengefaßt.

	% Ba	% PO_4	% Be
gef.	39.12	55.6o	5.2o
ber.	39.78	55.oo	5.22

Tab.27: Analysenwerte des Barium-Be-Phosphates

Aus Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen ergab sich für das $Ba(BePO_4)_2$ eine orthorhombische Elementarzelle. Abbildung 1o zeigt das reziproke Gitter des $Ba(BePO_4)_2$. Reflexe sind nur gemäß folgenden Bedingungen vorhanden:

hkl: no conditions (hoo: h = 2n)
hko: h + k = 2n (oko: k = 2n)
hol: no conditions (ool: l = 2n)
okl: l = 2n

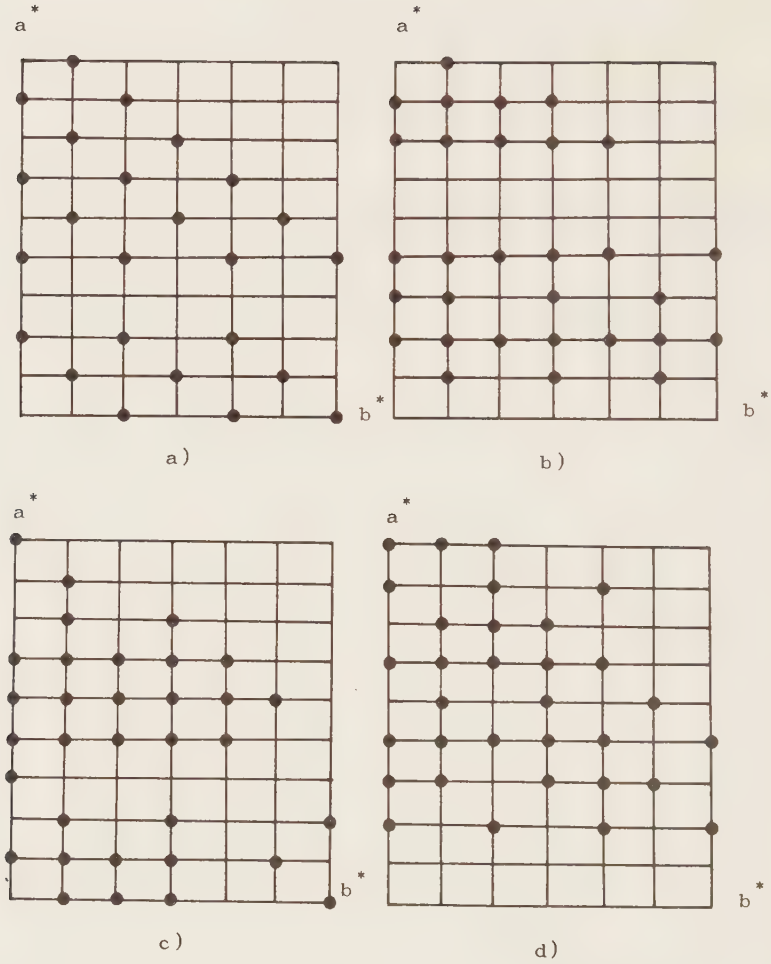


Abb.1o: Reziprokes Gitter des $Ba(BePO_4)_2$;a) hko-Äquator,b) hk1-Ebene,c) hk2-Ebene,d) hk3-Ebene.

Danach kommen für das $Ba(BePO_4)_2$ die Raumgruppen C_{2v}^9 und D_{2h}^{16} in Frage. Eine Dichtebestimmung nach der Verdrängungsmethode lieferte den Wert D_{exp} = 3.4o g/cm^3. Danach beträgt die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle Z = 2. In der Tabelle 28 sind die kristallographischen Daten des $Ba(BePO_4)_2$ zusammengefaßt.

Verbindung	$Ba(BePO_4)_2$
Kristallsystem	orthorhombisch
Achsen (Å)	a = 7.17
	b = 5.46
	c = 9.o3
Volumen der EZ (Å^3)	353
Zahl der Formeleinheiten in der EZ	2
Raumgruppen	C_{2v}^9 - $Pna2_1$, D_{2h}^{16} - Pnma
Dichte (g/cm^3)	
D_{exp}	3.4o
$D_{rö}$	3.31

Tab.28: Kristallographische Daten des $Ba(BePO_4)_2$

III. Phosphatreichere Alkali-Be-Phosphate

Bei verschiedenen Ansätzen zur Darstellung von $RbBePO_4$ und $CsBePO_4$ wurden neben stäbchenförmigen Kristallen der einfachen Berylliumphosphate in Spuren auch würfelförmige Kristalle und Rhombendodekaeder erhalten, die sich röntgenographisch von den Hauptprodukten unterschieden. Trotz vieler Versuche zu einer gezielten Synthese dieser Verbindungen gelang es nie, einheitliche Produkte zu erhalten. Es zeigte sich aber, daß der Anteil dieser würfelförmigen Kristalle höher war, wenn die Umsetzungen nach folgenden Gleichungen durchgeführt wurden:

$$M^{I}BePO_4 + 2\ M^{I}PO_3 \longrightarrow M^{I}_3BeP_3O_{10}$$

oder

$$3\ M^{I}PO_3 + Be(OH)_2 \longrightarrow M^{I}_3BeP_3O_{10} + H_2O$$

Auf einen gegenüber dem Alkaligehalt erhöhten Phosphatanteil deuten auch die an ausgelesenen Einkristallen bestimmten Dichten hin, die stets kleiner als diejenigen der Verbindungen $M^{I}BePO_4$ gefunden wurden. Mit der angeführten Formulierung steht auch im Einklang, daß E.P.Partridge, V.Hicks und G.W.Smith (26) bei thermischen, mikroskopischen und Röntgen-Untersuchungen im $NaPO_3/Na_4P_2O_7$ -System als einziges Polyphosphat das Triphosphat $Na_5P_3O_{10}$ gefunden haben, das sich nach ihren Angaben in diesem System bei 6oo °C mit bemerkenswerter Geschwindigkeit bildet. Letztlich ist aber die Stöchiometrie dieser Verbindungen noch nicht gesichert.

1. "$K_3BeP_3O_{10}$

Kaliummetaphosphat, KPO_3, und $Be(OH)_2$ wurden im molaren Verhältnis 3 : 1 mit der 1o-fachen Menge von K_2SO_4 innig vermengt und nach

dem beschriebenen Verfahren aufgeschmolzen.

$$3\ KPO_3 + Be(OH)_2 \xrightarrow[1100\ ^\circ C]{K_2SO_4} K_3BeP_3O_{10} + H_2O$$

Nach dem Auslaugen des Schmelzkuchens mit Wasser verblieben durchsichtige klare Kristalle,die die Form eines tetragonal verzerrten Rhombendodekaeders zeigten,die aber auch stets im Gemenge mit den bereits beschriebenen stäbchen Kristallen des $KBePO_4$ vorlagen.Es gelang nicht,sie rein zu synthetisieren.Nach der Schwebemethode mit ausgelesenen Kristallen ergab sich eine Dichte von D_{exp} = 2.35 g/cm^3.

Einkristallaufnahmen nach dem Weissenbergverfahren zeigten tetragonale Symmetrie.Es konnte trotz vieler Versuche aber nie ein Kristall gefunden werden,der völlig frei von Zwillingsbildung war.Daher ist die Raumgruppenbestimmung noch offen.Zur genauen Achsbestimmung wurden die Achsen aus diesen Einkristallaufnahmen roh abgeschätzt und über mit Si-Pulver geeichte Debye-Scherrer-Aufnahmen verfeinert.Es folgten die kristallographischen Daten der Tabelle 29.

Verbindung	"$K_3BeP_3O_{10}$"
Kristallsystem	tetragonal
Achsen (Å)	a = 12.67
	c = 13.27
	c/a = 1.047
Volumen der EZ ($Å^3$)	2130
Dichte D_{exp} g/cm^3	2.35

Tab.29: Kristallographische Daten des $K_3BeP_3O_{10}$

Mit dem für die Summenformel $K_3BeP_3O_{10}$ berechneten Molekulargewicht, MG = 379.23, ergibt sich aus den in Tabelle 39 angeführten kristallographischen Daten der Wert Z = 7.96 (d.h. 8) für die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die röntgenographische Dichte ergibt mit Z = 8 den Wert $D_{rö}$ = 2.362 g/cm^3. Tabelle 30 zeigt die Indizierung der Pulveraufnahme.

Θ_{beob}	$\sin^2\Theta_{beob}$	$\sin^2\Theta_{ber}$	h k l
8.5o	o.o216	o.o2o8	2 1 1
		o.o219	
9.7o	o.o281	o.o283	2 2 o
		o.o297	
1o.68	o.o34o	o.o34o	3 1 o
11.o8	o.o366	o.o368	
		o.o371	
12.oo	o.o429	o.o432	2 2 2
12.8o	o.o487	o.o488	3 2 1
13.1o	o.o511	o.o5o6	
		o.o516	
13.48	o.o539	o.o54o	4 o o
14.1o	o.o59o	o.o593	
14.95	o.o662	o.o613	4 1 1
		o.o664	
15.8o	o.o737	o.o686	4 2 o
		o.o728	
		o.o742	
16.33	o.o786	o.o785	3 3 2
		o.o8o3	
17.6o	o.o91o	o.o912	4 3 1
		o.o935	
		o.o963	
19.4o	o.1o99	o.1o28	5 2 1
		o.11oo	
		o.111o	

Tab.30: Indizierung der Pulveraufnahme des $K_3BeP_3O_{10}$

2. "$Rb_3BeP_3O_{10}$

$RbPO_3$ und $Be(OH)_2$ wurden im molaren Verhältnis 3 : 1 mit dem 10-fachen Überschuß von Rb_2SO_4 innig vermengt und nach dem beschriebenen Verfahren aufgeschmolzen.

$$3\ RbPO_3 + Be(OH)_2 \xrightarrow[1100\ ^\circ C]{Rb_2SO_4} Rb_3BeP_3O_{10} + H_2O$$

Nach dem Auslaugen des Schmelzkuchens mit Wasser verblieben durchsichtige,klare,annähernd würfelförmige Kristalle im Gemenge mit stäbchenförmigen $RbBePO_4$-Kristallen.Nach der Schwebemethode ergab sich eine Dichte von D_{exp} = 2.98 g/cm^3.Einkristallaufnahmen nach dem Weissenbergverfahren zeigten tetragonale Symmetrie.Trotz mehrerer Versuche konnte jedoch kein Kristall gefunden werden,der völlig frei von Zwillingsbildung war,weswegen die Raumgruppenbestimmung noch offen ist.Wie bei der entsprechenden Kaliumverbindung wurden die Achsen aus den Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen roh abgeschätzt und mit geeichten Debye-Scherrer-Aufnahmen verfeinert.Es ergaben sich die in Tabelle 31 aufgeführten kristallographischen Daten.

Verbindung	"$Rb_3BeP_3O_{10}$"
Kristallsystem	tetragonal
Achsen (Å)	a = 12.96
	c = 13.27
	c/a = 1.024
Volumen der EZ(Å^3)	2230
Dichte D_{exp}(g/cm^3)	2.98

Tab.31: Kristallographische Daten des $Rb_3BeP_3O_{10}$

Mit dem für die Zusammensetzung $Rb_3BeP_3O_{1o}$ berechneten Molekulargewicht, MG = 518.33, ergibt sich aus den angeführten kristallographischen Daten der Wert Z = 7.73 (d.h. 8) für die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle. Mit Z = 8 ergibt sich für die röntgenographische Dichte der Wert $D_{rö}$ = 3.o8 g/cm^3. In der Tabelle 32 ist die Indizierung der Pulveraufnahme durchgeführt.

Θ_{beob}	$\sin^2\Theta_{beob}$	$\sin^2\Theta_{ber}$	h k l
9.63	o.o278	o.o277 o.o284	2 2 o
1o.75	o.o346	o.o339 o.o352 o.o355	3 1 o
11.83	o.o418	o.o418	2 2 2
12.79	o.o488	o.o48o o.o488 o.o494	3 2 1
13.46	o.o539	o.o539	4 o o
13.8o	o.o567	o.o567	4 o o
14.6o	o.o632	o.o61o o.o635	4 1 1
15.45	o.o7o7	o.o682 o.o7o2 o.o7o9	4 2 o
16.1o	o.o766	o.o764 o.o772	3 3 2
17.48	o.o899	o.o895 o.o9o6 o.o919	4 3 1
19.o1	o.1o58	o.1o25 o.1o55 o.1o6o	5 2 1
19.49	o.111o	o.11o8 o.1134	4 4 o
21.5o	o.1339	o.1284 o.13o2 o.1329	6 1 1
24.18	o.1674	o.1675	4 4 4

Tab.32: Indizierung der Pulveraufnahme des $Rb_3BeP_3O_{1o}$

3. "$Cs_3BeP_3O_{10}$"

$CsPO_3$ und $Be(OH)_2$ wurden im molaren Verhältnis 3 : 1 mit dem 10-fachen Überschuß von Cs_2SO_4 innig vermengt und nach dem beschriebenen Verfahren aufgeschmolzen.

$$3\ CsPO_3 + Be(OH)_2 \xrightarrow[1100\ ^\circ C]{Cs_2SO_4} Cs_3BeP_3O_{10} + H_2O$$

Nach dem Auslaugen des Schmelzkuchens mit Wasser verblieben durchsichtige, ideal ausgebildete Rhombendodekaeder und ein mikrokristallines Pulver. Nach der Schwebemethode ergab sich für die Einkristalle eine Dichte von D_{exp} = 3.38 g/cm^3. Einkristallaufnahmen zeigten kubische Symmetrie. In der Abbildung 11 sind Ausschnitte aus dem reziproken Gitter dargestellt. Die Auslöschungsbedingungen im reziproken Gitter - Reflexe (hkl) nur vorhanden für h + k + l = 2n; Reflexe (h00) nur vorhanden für h = 4n - führten zur Raumgruppe $I4_132 - O^8$. Die Achslänge a = 13.35 Å wurde über geeichte Debye-Scherrer-Aufnahmen bestimmt. Insgesamt ergaben sich die kristallographischen Daten der Tabelle 33.

Verbindung	"$Cs_3BeP_3O_{10}$"
Kristallsystem	kubisch
Achse (Å)	a = 13.35
Volumen der EZ (Å^3)	2375
Raumgruppe	$I4_132 - O^8$
Dichte D_{exp}(g/cm^3)	3.38

Tab.33: Kristallographische Daten des $Cs_3BeP_3O_{10}$

Mit den angeführten kristallographischen Daten und dem für die angenommene Summenformel berechneten Molekulargewicht, MG = 660.64,

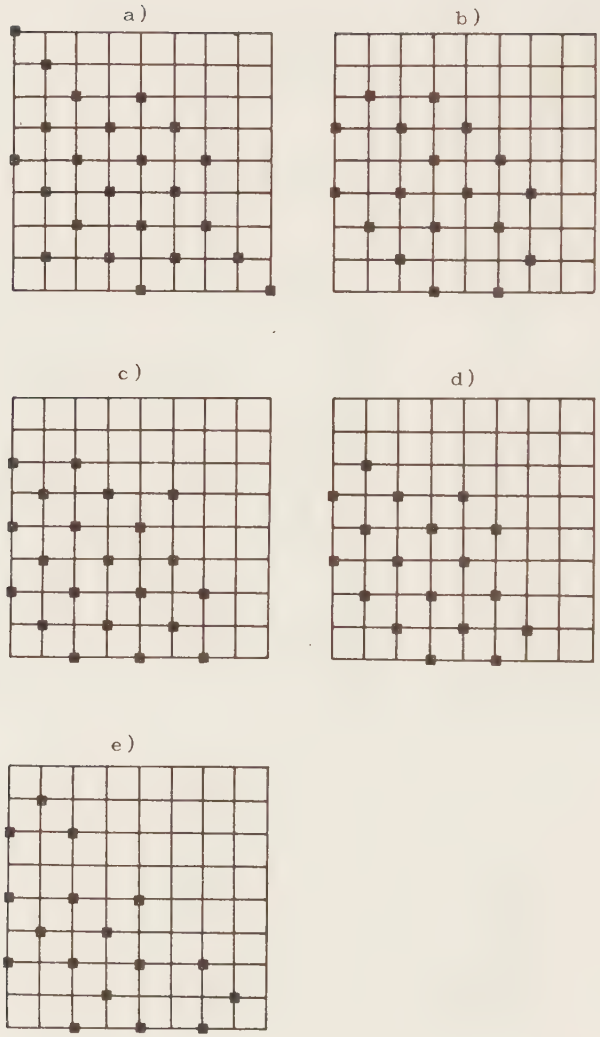


Abb.11: Reziprokes Gitter des $Cs_3BeP_3O_{10}$;a) hko-Äquator,b)hk1-Ebene,c)hk2-Ebene,d)hk3-Ebene,e)hk4-Ebene.

ergibt sich für die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle der Wert Z = 7.27.Die röntgenographische Dichte errechnet sich mit Z = 8 zu $D_{rö}$ = 3.72 g /cm^3.

Die Pulveraufnahmen dieser Cs-Verbindung sind denen der K- und Rb-Verbindung sehr ähnlich.In Tabelle 34 ist die Indizierung der Pulveraufnahme durchgeführt.

Θ_{beob}	$\sin^2\Theta_{beob}$	$\sin^2\Theta_{ber}$	h k l
8.2o	o.o2oo	o.o2oo	2 1 1
12.58	o.o468	o.o468	3 2 1
13.48	o.o537	o.o535	4 o o
15.83	o.o736	o.o735	3 3 2
17.29	o.o875	o.o869	4 3 1
			5 1 o
18.55	o.1oo4	o.1oo3	5 2 1
19.15	o.1o68	o.1o69	4 4 o
2o.98	o.1273	o.127o	6 1 1
			5 3 2
23.15	o.1535	o.1537	6 3 1
23.72	o.16o9	o.16o5	4 4 4
25.2o	o.18o2	o.18o5	5 5 2
			6 3 3
25.2o	o.2o71	o.2o72	6 5 1
			7 3 2
27.63	o.2139	o.2139	8 o o
29.o5	o.2346	o.234o	6 5 3
3o.75	o.26o2	o.26o7	7 5 2
31.2o	o.2671	o.2673	8 4 o
32.5o	o.2873	o.2873	6 5 5
			7 6 1
			9 2 1
34.13	o.3135	o.3141	7 6 3
			9 3 2
34.62	o.3215	o.321o	8 4 4

Tab.34: Indizierung der Pulveraufnahme des $Cs_3BeP_3O_{1o}$

IV. Alkali-Magnesium-Phosphate

1. Lithium-Mg-Phosphat, $LiMgPO_4$

Stöchiometrische Mengen von $LiPO_3$ und MgO wurden mit der 1o-fachen Gewichtsmenge Li_2SO_4 in der Reibschale innig miteinander verrieben und bei 115o °C im Korundtiegel aufgeschmolzen.

$$LiPO_3 + MgO \xrightarrow[115o\ °C]{Li_2SO_4} LiMgPO_4$$

Nach dem Aufarbeiten des Reaktionsproduktes in siedendem H_2O wurde ein farbloses mikrokristallines Pulver erhalten, das aber auch bis zu 1mm dicke Einkristalle enthielt. Debye-Scherrer-Aufnahmen des Kristallpulvers und zerstoßener Einkristalle waren identisch. Die Stöchiometrie $LiMgPO_4$ wurde über Mg- und PO_4-Bestimmungen bestätigt (Tabelle 35).

	% Mg	% PO_4	% Li (Diff.)
gef.	19.o	75.7	5.3
ber.	19.3	75.2	5.5

Tab.35: Analysenwerte des $LiMgPO_4$

Die erhaltenen Einkristalle bestanden aus groben, durchsichtigen Kristallsäulen, die alle beschädigt waren und deshalb eine vollständige Kristallformbeschreibung nicht ermöglichten. Mit Hilfe von Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen wurden die Zelldimensionen bestimmt und das reziproke Gitter konstruiert (Abbildung 12). Eine Dichtebestimmung nach der Schwebemethode in $HCCl_3$ und $HCBr_3$ lieferte den Wert D_{exp} = 2.92 g/cm^3, mit dem sich die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle zu Z = 4 ergab. Die mit Hilfe der röntgenographischen Daten berechnete Dichte lieferte den

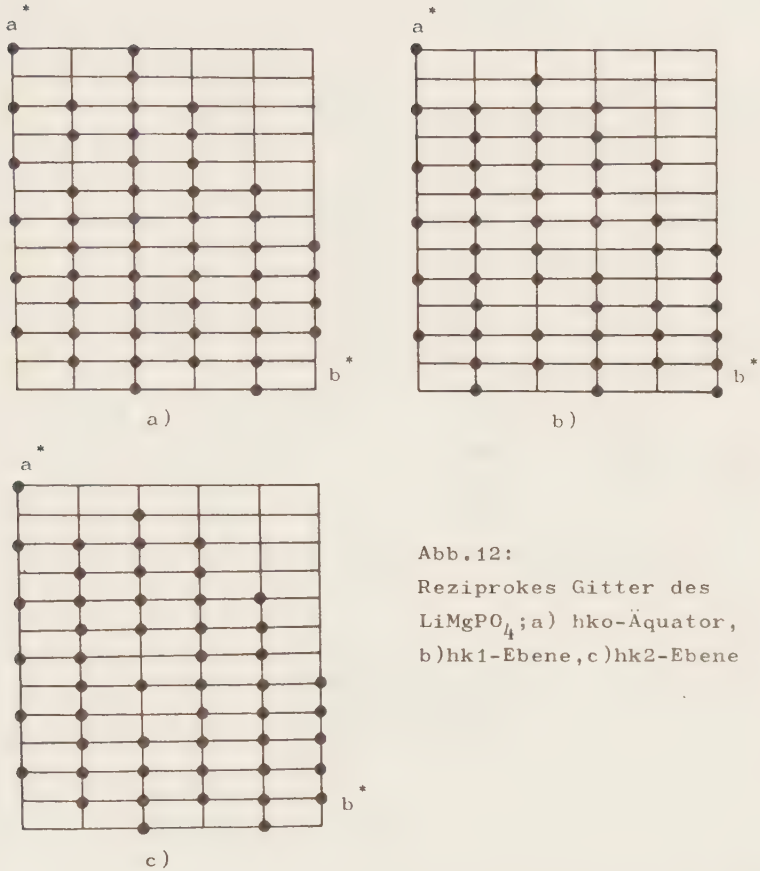


Abb.12:
Reziprokes Gitter des $LiMgPO_4$;a) hko-Äquator, b)hk1-Ebene,c)hk2-Ebene

Wert $D_{rö}$ = 2.99 g/cm^3.Im reziproken Gitter sind Reflexe nur gemäß folgenden Bedingungen vorhanden:

hkl: no conditions	(hoo: h = 2n)
hko: no conditions	(oko: k = 2n)
okl: k + l = 2n	(ool: l = 2n)
hol: h = 2n	

Danach müssen die Raumgruppen C_{2v}^{9} und D_{2h}^{16} diskutiert werden.Das Pulverdiagramm konnte mit Hilfe der Einkristalldaten leicht indiziert werden (Tabelle 36).

θ_{beob}	θ_{ber}	$\sin^2\theta_{beob}$	$\sin^2\theta_{ber}$	$\sin^2\theta$	h k l
8.76	8.746	o.o232	o.o231	o.oo01	2 o o
1o.55	1o.547	o.o335	o.o335	o.oooo	1 1 o
11.53	11.523	o.o4oo	o.o399	o.oo01	2 o 1
12.19	12.179	o.o446	o.o445	o.oo01	o 1 1
13.o1	12.959	o.o5o6	o.o5o3	o.ooo3	1 1 1
	13.o31		o.o5o8	o.ooo2	2 1 o
15.o7	15.o18	o.o676	o.o672	o.ooo4	o o 2
	15.o73		o.o676	o.oooo	2 1 1
16.4o	16.4o3	o.o797	o.o797	o.oooo	3 1 o
17.72	17.7o4	o.o926	o.o925	o.oo01	4 o o
18.12	18.1o1	o.o967	o.o965	o.ooo2	3 1 1
18.5o	18.497	o.1oo7	o.1oo7	o.oooo	1 1 2
19.4o	19.3o2	o.11o3	o.1o93	o.oo1o	4 o 1
	19.451		o.11o9	o.ooo6	o 2 o
2o.19	19.973	o.1191	o.1167	o.oo24	1 2 o
	2o.o9o		o.118o	o.oo11	1 1 2
	2o.286		o.12o2	o.oo11	4 1 o
21.3o	21.427	o.132o	o.133o	o.oo15	1 2 1
	21.473		o.134o	o.oo2o	2 2 o
22.56	22.535	o.1471	o.1469	o.ooo2	3 1 2

Tab.36: Indizierung der Pulveraufnahme des $LiMgPO_4$

In Tabelle 37 sind die kristallographischen Daten des $LiMgPO_4$ noch einmal zusammengefaßt.

Verbindung	$LiMgPO_4$
Kristallsystem	orthorhombisch
Achsen (Å)	a = 1o.14
	b = 4.63
	c = 5.95
Volumen der EZ ($Å^3$)	279.3
Raumgruppe	D_{2h}^{16} - Pnam
Zahl der Formeleinheiten in der EZ	4
Dichte (g/cm^3)	
D_{exp}	2.92
$D_{rö}$	2.99

Tab.37: Kristallographische Daten des $LiMgPO_4$

2. Natrium-Mg-Phosphat, $NaMgPO_4$

Natriummetaphosphat, $NaPO_3$, und Magnesiumoxid, MgO, wurden in stöchiometrischen Mengen mit der 1o-fachen Menge an Na_2SO_4 im Korundtiegel aufgeschmolzen.

$$NaPO_3 + MgO \xrightarrow[900\ ^\circ C]{Na_2SO_4} NaMgPO_4$$

Nach dem Aufarbeiten wurde ein feinkristallines Pulver erhalten, daß keine größeren Einkristalle enthielt. Eine Analyse des Produktes lieferte die in Tabelle 38 aufgeführten Werte.

	% Mg	% PO_4	% Na (Diff.)
gef.	16.7	68.o	15.3
ber.	17.1	66.2	16.7

Tab.38: Analysenwerte des $NaMgPO_4$

Auch Änderungen in der zugesetzten Schmelzmittelmenge führten nicht zur Bildung grober Einkristalle.Unter dem Mikroskop erschien das Reaktionsprodukt einheitlich.Es waren sehr feine,farblose,nur matt glänzende,stark verwachsene Kriställchen zu erkennen,die sich für Einkristallaufnahmen jedoch als ungeeignet erwiesen.In der Abbildung 13 ist schematisch das beobachtete Kristallwachstum skizziert.

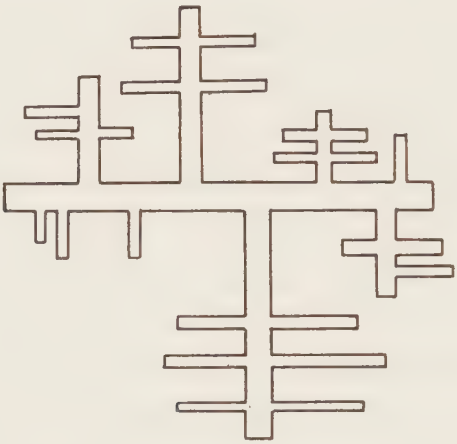


Abb.13: Schematisches Kristallwachstum von $NaMgPO_4$

Eine Dichtebestimmung nach der Verdrängungsmethode lieferte den Wert $D_{exp} = 2.81\ g/cm^3$.

Die Pulveraufnahmen sind sehr linienreich.Sie zeigen keine Ähnlichkeit weder zu den Aufnahmen des $LiMgPO_4$ noch zu denen des $KMgPO_4$.Es gelang nicht,sie in eindeutiger Weise zu indizieren.

In der Abbildung 14 ist ein Strichdiagramm einer Debye-Scherrer-Aufnahme des $NaMgPO_4$ solchen der Ausgangsverbindungen gegenübergestellt.

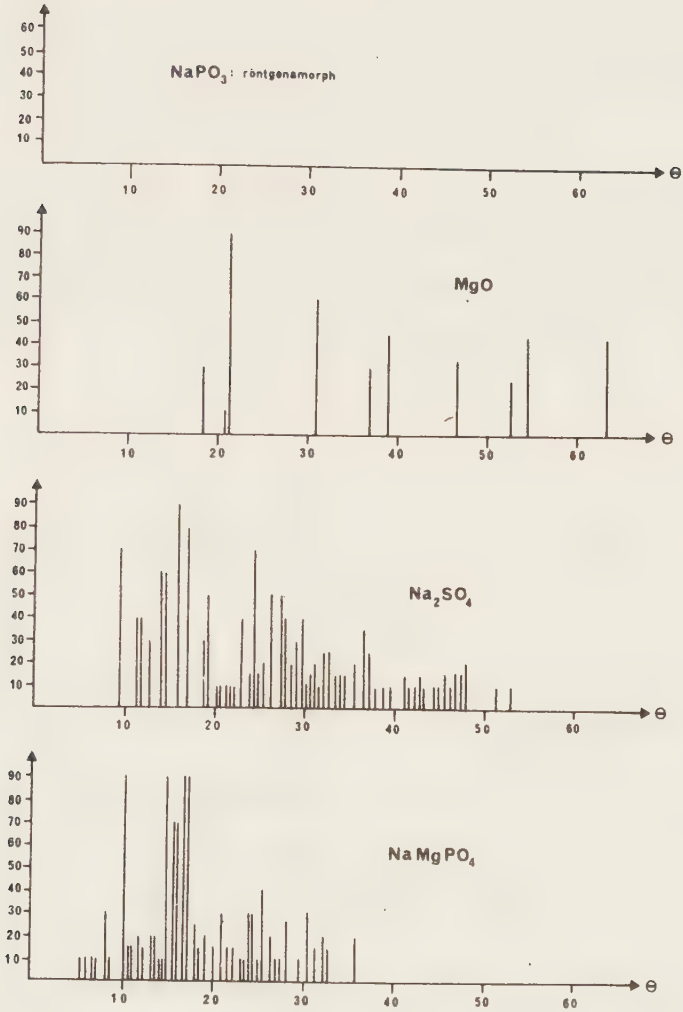


Abb.14: Vergleich des Pulverdiagramms des $NaMgPO_4$ mit den Diagrammen der Ausgangsverbindungen.

3. Kalium-Mg-Phosphat, $KMgPO_4$

Äquimolare Mengen von KPO_3 und MgO wurden mit der 1o-fachen Menge K_2SO_4 nach dem beschriebenen Verfahren aufgeschmolzen.

$$KPO_3 + MgO \xrightarrow[1150\ ^\circ C]{K_2SO_4} KMgPO_4$$

Nach dem Aufarbeiten konnten farblose stäbchenförmige Kristalle isoliert werden, die jedoch alle beschädigt waren und deshalb eine vollständige Kristallformbeschreibung nicht ermöglichten. Die Kristalle waren alle längs der Stäbchenachse leicht spaltbar. Eine Analyse lieferte die in Tabelle 39 aufgeführten Werte.

	% Mg	% PO_4	% K (Diff.)
gef.	14.7o	59.7o	25.6o
ber.	15.35	59.96	24.69

Tab. 39: Analysenwerte des $KMgPO_4$

Eine Dichtebestimmung nach der Verdrängungsmethode lieferte den Wert $D_{exp} = 2.55\ g/cm^3$.

Für Einkristallaufnahmen wurden die $KMgPO_4$-Stäbchen so justiert, daß die Stäbchenachse mit der Drehachse zusammenfiel. Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen zeigten eine orthorhombische Elementarzelle mit den Achsen a = 8.53 Å, b = 9.o7 Å und c = 5.3o Å. Die aus den Weissenbergaufnahmen konstruierten Schichten des reziproken Gitters sind in der Abbildung 15 dargestellt.

Alle Einkristallaufnahmen (auch von verschiedenen $KMgPO_4$-Kristallen) zeigten zwei Arten von Reflexen. Saubere, scharfe Reflexe, die im reziproken Gitter als volle Kreise eingezeichnet sind, erfüllen

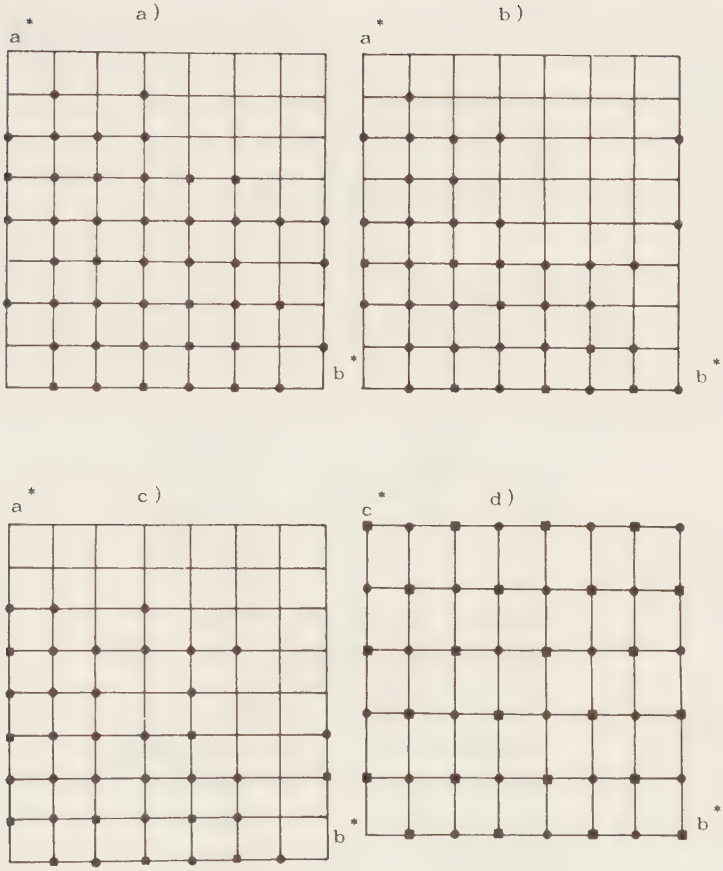


Abb.15: Reziprokes Gitter des $KMgPO_4$;a) hko-Äquator,b)hk1-Ebene,c)hk2-Ebene,d) okl-Äquator.

in der gewählten Aufstellung der Achsen die Interferenz bedingungen

hkl: no conditions	(hoo: h = 2n)
hko: no conditions	(oko: k = 2n)
hol: h = 2n	(ool: l = 2n)
okl: k + l = 2n	

die den Raumgruppen D_{2h}^{16} und C_{2v}^{9} entsprechen.Andere verwaschene,in

Richtung der Weissenbergtranslation in die Länge gezogenen Reflexe zerstören jedoch diese Auslöschungsregeln und lassen keine systematischen Auslöschungen mehr erkennen.Diese Reflexe sind im reziproken Gitter (Abb. 15) als kleine Quadrate eingezeichnet.Sie sind besonders auf den Achsen deutlich zu erkennen,wogegen sie innerhalb der Zone sich zum Teil mit scharfen Reflexen überlagern. Precessionaufnahmen des okl-Äquators zeigen besonders deutlich die Lage der verwaschenen Reflexe.Während für die gut ausgebildeten,

Verbindung	$KMgPO_4$
Kristallsystem	orthorhombisch
Achsen (Å)	a = 8.53
	b = 9.o7
	c = 5.3o
Volumen der EZ ($Å^3$)	4o8.5
Zahl der Formeleinheiten in der EZ	4
Raumgruppen	$D_2^1, C_{2v}^1, D_{2h}^1$
Dichte (g/cm^3)	
D_{exp}	2.55
$D_{rö}$	2.58

Tab.4o: Kristallographische Daten des $KMgPO_4$

scharfen Reflexe die Bedingung k + l = 2n gilt,liegen die verwaschenen auch auf k + l = 2n + 1.Läßt man die unterschiedlichen Reflexformen außer Betracht,so sind die Raumgruppen P222 - D_2^1, Pmm2 - C_{2v}^1 und Pmmm - D_{2h}^1 möglich.

Die bisher erhaltenen kristallographischen Daten sind in Tabelle 4o zusammengefaßt.

4. Rubidium-Mg-Phosphat, $RbMgPO_4$

$RbPO_3$ und MgO wurden in äquimolaren Mengen in einem 1o-fachen Überschuß Rb_2SO_4 nach dem beschriebenen Verfahren aufgeschmolzen.

$$RbPO_3 + MgO \xrightarrow[1100\ ^\circ C]{Rb_2SO_4} RbMgPO_4$$

Nach dem Auslaugen des Reaktionsproduktes mit Wasser wurden farblose Kristallstäbchen erhalten, deren Dichte mit der Verdrängungsmethode zu D_{exp} = 3.11 g/cm^3 bestimmt wurde. Eine Analyse lieferte die in Tabelle 41 aufgeführten Werte.

	% Mg	% PO_4	% Rb (Diff.)
gef.	11.6	47.4	41.o
ber.	11.8	46.5	41.7

Tab.41: Analysenwerte des $RbMgPO_4$

Über Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen wurden die Zellkonstanten bestimmt und das reziproke Gitter konstruiert (Abb.16).

Verbindung	$RbMgPO_4$
Kristallsystem	orthorhombisch
Achsen (Å)	a = 26.37 (3 x 8.79) b = 9.29 c = 5.33
Volumen der EZ	13o5.5
Zahl der Formeleinheiten in der EZ	12 (3 x 4)
Raumgruppen	D_{2h}^{16}, C_{2v}^{9}
Dichte (g/cm^3)	
D_{exp}	3.11
$D_{rö}$	3.13

Tab.42: Kristallographische Daten des $RbMgPO_4$

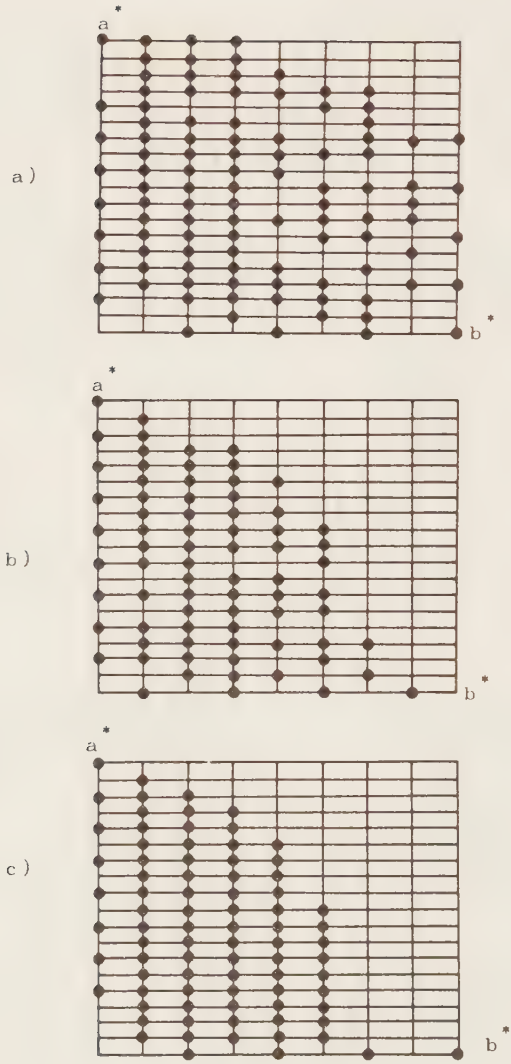


Abb.16: Reziprokes Gitter des $RbMgPO_4$; a) hko-Äquator, b) hk1-Ebene, c) hk2-Ebene.

Im reziproken Gitter sind Reflexe nur gemäß folgenden Bedingungen vorhanden:

hkl: no conditions (hoo: h = 2n)
hko: no conditions (oko: k = 2n)
okl: k + l = 2n (ool: l = 2n)
hol: h = 2n

womit für das $RbMgPO_4$ die beiden Raumgruppen D_{2h}^{16} und C_{2v}^{9} zu diskutieren sind.

In Tabelle 42 sind die Kristallographischen Daten des $RbMgPO_4$ zusammengefaßt.

5. Caesium-Mg-Phosphat, $CsMgPO_4$

$CsPO_3$ und MgO wurden in äquimolaren Mengen mit dem 1o-fachen Überschuß an Cs_2SO_4 aufgeschmolzen.

$$CsPO_3 + MgO \xrightarrow[1100\ ^{\circ}C]{Cs_2SO_4} CsMgPO_4$$

Nach dem Aufarbeiten konnte jedoch nur ein mikrokristallines Reaktionsprodukt erhalten werden. Auch Änderungen an der zugesetzten Schmelzmittelmenge und in der thermischen Behandlung des aufgeschmolzenen Reaktionsgemisches führten nicht zur Bildung von grösseren Einkristallen. Unter dem Mikroskop konnten im Reaktionsprodukt zwei verschiedene Kristallformen erkannt werden. Es handelte sich dabei hauptsächlich um Kristallstäbchen, nicht unähnlich den $KMgPO_4$- und $RbMgPO_4$-Kristallen. Es wurden aber auch wenige vielflächige Kriställchen gefunden, die an die Rhombendodekaeder der $M_3^{I}BeP_3O_{10}$-Verbindungen erinnerten. Alle Kriställchen waren für Einkristallaufnahmen zu klein. Eine Analyse lieferte die in Tabelle 43 aufgeführten Werte. Eine Dichtebestimmung nach der Verdrängungsmethode lieferte den Wert $D_{exp} = 3.55\ g/cm^3$.

	% Mg	% PO_4	% Cs (Diff.)
gef.	9.71	39.2o	51.o9
ber.	9.64	37.6o	52.76

Tab.43: Analysenwerte des $CsMgPO_4$

Die Pulveraufnahme des $CsMgPO_4$ ist derjenigen der Rb-Verbindung äußerst ähnlich.Die entsprechenden Reflexe sind jedoch bei der Cs-Verbindung leicht zu kleineren Θ-Werten hin verschoben,was auf etwas größere Zelldimensionen schließen läßt.

$2\,\Theta_{beob}$	$\sin^2\Theta_{beob}$	d_{beob}	d_{ber}	h	k	l
2o.oo	o.o3o15	4.44	4.46	6	o	o
21.1o	o.o3352	4.21	4.17	4	o	1
26.6o	o.o5292	3.35	3.35	8	o	o
27.4o	o.o56o9	3.25	3.25	3	2	1
29.7o	o.o6568	3.o1	3.oo	2	3	o
32.4o	o.o7784	2.76	2.75	6	2	1
37.7o	o.1o439	2.39	2.39	5	3	1
38.3o	o.1o761	2.35	2.35	11	1	o
4o.4o	o.11923	2.23	2.23	12	o	o
41.4o	o.12494	2.18	2.18	4	2	2
42.2o	o.1296o	2.14	2.14	9	3	o
42.9o	o.13373	2.11	2.11	1	4	1
44.55	0.14368	2.o3	2.o3	8	1	2
44.75	o.14491	2.o2	2.o2	4	4	1
48.3o	o.16738	1.88	1.88	13	2	o
51.5o	o.18874	1.77	1.77	13	2	1

Tab.44: Indizierung der Pulveraufnahme des $CsMgPO_4$

Mit Hilfe eines Optimierungsprogrammes (26) wurden über die aus-

gemessenen Reflexe auf der Pulveraufnahme des $CsMgPO_4$ die Achsen berechnet,wobei als Ausgangswerte für die Optimierung die Achswerte des $RbMgPO_4$ herangezogen wurden und auch die Auslöschungsregeln dieser Verbindung beachtet wurden.Es ergaben sich die Achsen a = 26.79 Å,b = 9.24 Å und c = 5.34 Å.Die Reflexe konnten jedoch nicht ganz eindeutig indiziert werden,da besonders bei grösseren Θ-Werten viele Reflexe so dicht beieinander lagen,daß eine vollständige Auflösung nicht mehr möglich war.In Tabelle 44 ist die mit den obigen Achsen durchgeführte Indizierung der Pulveraufnahme des $CsMgPO_4$ aufgeführt,wobei nur diejenigen hkl-Werte angegeben sind,die den beobachteten 2-Θ-Werten am genauesten entsprechen.

Verbindung	$CsMgPO_4$
Kristallsystem	orthorhombisch
Achsen (Å)	a = 26.79
	b = 9.24
	c = 5.34
Volumen der EZ ($Å^3$)	132o
Zahl der Formeleinheiten in der EZ	11.2(12)
Raumgruppen	D_{2h}^{16}, C_{2v}^{9}
Dichte (g/cm^3)	
D_{exp}	3.55 (s.o.)
$D_{rö}$	3.8o

Tab.45: Kristallographische Daten des $CsMgPO_4$

Mit den so gefundenen Achswerten,dem Molekulargewicht MG = 252.2 und der gefundenen Dichte D_{exp} = 3.55 g/cm^3 ergibt sich für die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle der Wert Z = 11.2. Mit Z = 12 (siehe $RbMgPO_4$) ergibt sich als röntgenographische

Dichte der Wert $D_{rö}$ = 3.8o g/cm^3.Der Wert Z = 11.2 und die Dichtewerte geben den experimentellen Befund wieder,daß das $CsMgPO_4$ nicht in reiner Form erhalten wurde,sondern innerhalb eines Produktgemisches.Die sehr große Ähnlichkeit des Pulveraufnahmen von $RbMgPO_4$ und $CsMgPO_4$ legt jedoch den Schluß nahe,daß es sich hier um zwei isotype Verbindungen handelt.

In Tabelle 45 sind alle gefundenen kristallographischen Daten des $CsMgPO_4$ zusammengefaßt.

V. Erdalkali-Magnesium-Phosphate

1. Calcium-Mg-Phosphat, $Ca(MgPO_4)_2$

$Ca(PO_3)_2$ und MgO wurden in der Reibschale im molaren Verhältnis 1 : 2 innig verrieben und nach

$$Ca(PO_3)_2 + 2\ MgO \xrightarrow{900\ ^\circ C} Ca(MgPO_4)_2$$

in einem Platintiegel im Simon-Müller-Ofen auf ca. 900 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt erneut fein verrieben und anschließend nochmals bei ca. 900 °C zusammengesintert. Abbildung 17 zeigt die Linienfolgen auf den Debye-Scherrer-Aufnahmen der Ausgangssubstanzen und des Reaktionsproduktes, auf dessen Pulverdiagramm keine Linien der Ausgangsverbindungen auftreten. Eine Dichtebestimmung nach der Verdrängungsmethode lieferte den Wert $D_{exp} = 2.86\ g/cm^3$.

2. Strontium-Mg-Phosphat, $Sr(MgPO_4)_2$

$Sr(PO_3)_2$ und MgO wurden ohne Schmelzmittelzusatz nach der Gleichung

$$Sr(PO_3)_2 + MgO \xrightarrow{900\ ^\circ C} Sr(MgPO_4)_2$$

in einem Platintiegel bei ca. 900 °C zusammengesintert. Auch hier wurde das Sinterprodukt fein verrieben und erneut auf ca. 900 °C erhitzt. Insgesamt wurde bei diesen Sinterreaktionen ein Substanz-(Glüh)verlust von 1.22 % festgestellt. Ein Vergleich der Pulverdiagramme der Ausgangsverbindungen und des Reaktionsproduktes (Abb. 18) zeigt, daß das Reaktionsgemisch durchreagiert hat, da im Diagramm des Sinterproduktes keine Linien der Ausgangsverbindungen zu erkennen sind. Eine Dichtebestimmung nach der Pyknometermethode lieferte den Wert $D_{exp} = 3.22\ g/cm^3$.

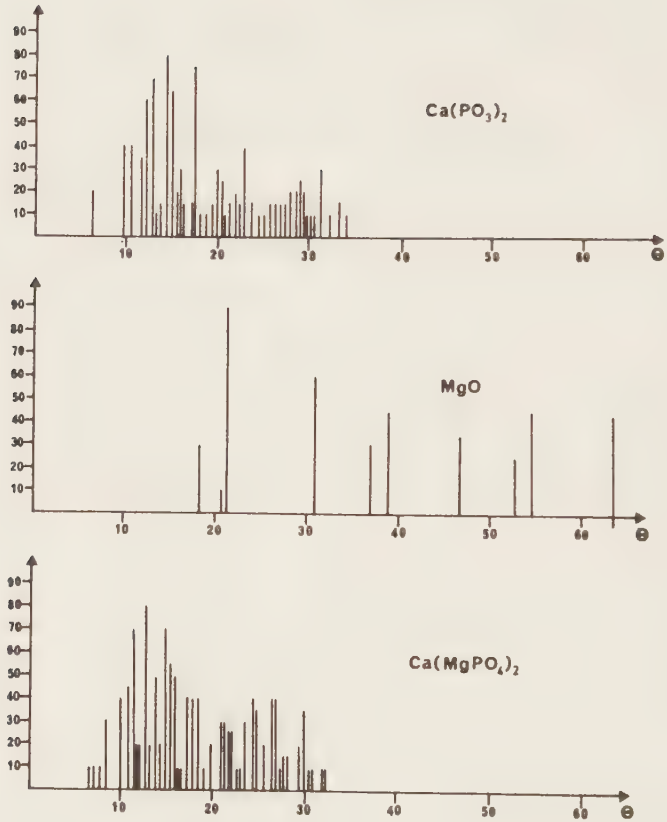


Abb.17: Vergleich des Pulverdiagramms von $Ca(MgPO_4)_2$ mit den Diagrammen der Ausgangsverbindungen

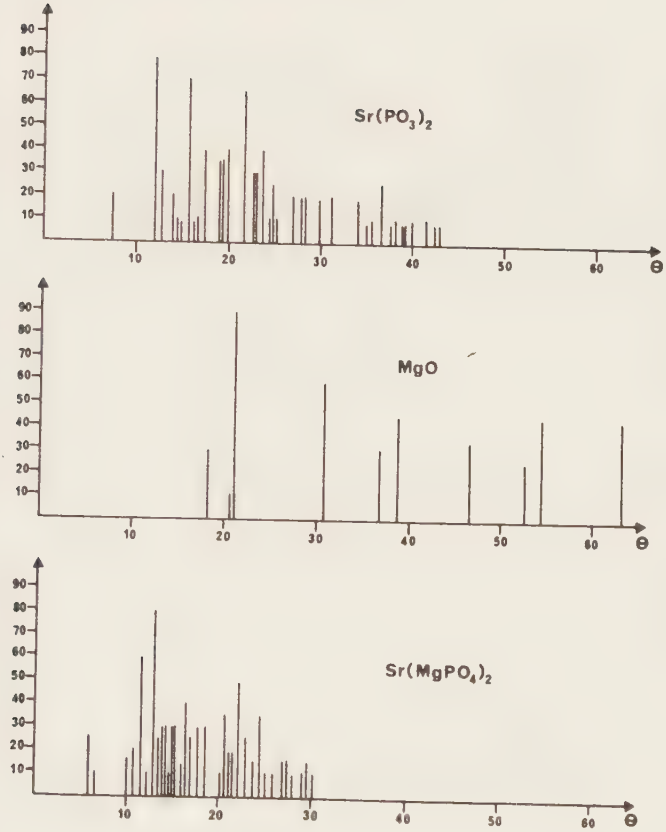


Abb.18: Vergleich des Pulverdiagramms von $Sr(MgPO_4)_2$ mit den Diagrammen der Ausgangsverbindungen

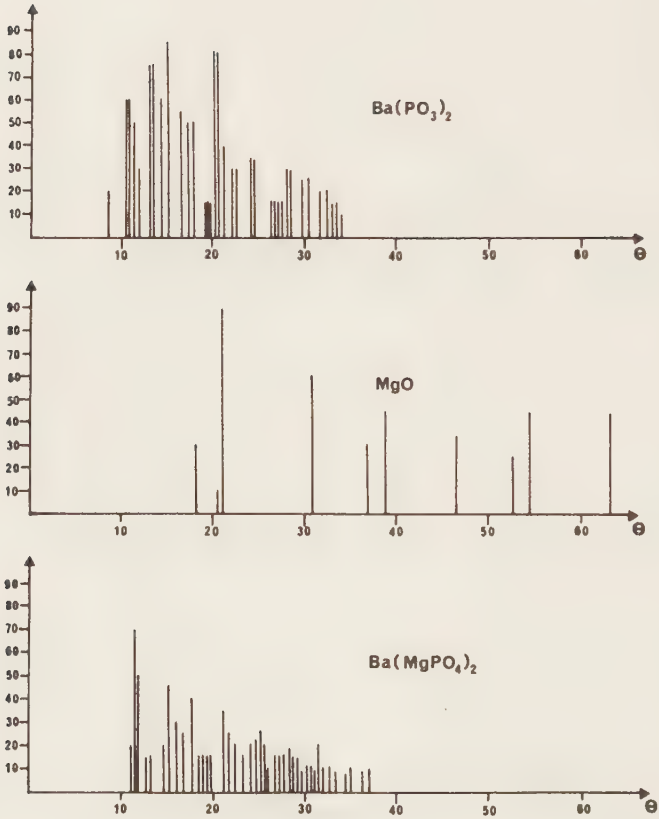


Abb.19: Vergleich des Pulverdiagramms von $Ba(MgPO_4)_2$ mit den Diagrammen der Ausgangsverbindungen

3. Barium-Mg-Phosphat, $Ba(MgPO_4)_2$

$Ba(PO_3)_2$ und MgO wurden im Molverhältnis 1 : 2 innig verrieben und bei ca. 900 °C im Platintiegel zusammengesintert.

$$Ba(PO_3)_2 + 2\ MgO \xrightarrow{900\ °C} Ba(MgPO_4)_2$$

Das Sinterprodukt wurde fein verrieben und ebenfalls erneut auf 900 °C erhitzt. Insgesamt wurde dabei ein Glühverlust von 1.19 % beobachtet. Abbildung 19 zeigt einen Vergleich der Pulveraufnahmen der Ausgangssubstanzen und des Reaktionsproduktes. Im Diagramm des Reaktionsproduktes sind keine Linien der Ausgangsverbindungen zu beobachten. Eine Dichtebestimmung nach der Verdrängungsmethode lieferte den Wert $D_{exp} = 3.52\ g/cm^3$.

F. Kristallstrukturbestimmungen

1. Die Kristallstrukturen der beiden isotypen Verbindungen $KBePO_4$ und $RbBePO_4$

Zur Bestimmung der Kristallstruktur von $KBePO_4$ wurden visuell abgeschätzte Intensitäten herangezogen.Diese Intensitäten wurden Weissenberg- und Precessionaufnahmen entnommen,aus denen auch die Dimensionen der Elementarzelle hergeleitet wurden.

Hinweise für die Lage der Atome innerhalb der Elementarzelle des $KBePO_4$ wurden Patterson-Projektionen auf die u,v- bzw. v,w-Ebene entnommen,wobei u,v und w die Koordinaten des Patterson-Raumes sind.In der Abbildung 2o ist die Patterson-Projektion auf die u,v-Ebene,in der Abbildung 21 die Projektion auf die v,w-Ebene dargestellt.

Der Vektor vom Nullpunkt des Patterson-Raumes zu einem Maximum der Pattersonfunktion ist dem Vektor zwischen zwei Atomen A und B des realen Kristallraumes gleich.Das Gewicht der Endpunkte dieser Vektoren ist gleich dem Produkt der Elektronenzahlen von A und B. Die Lage der Pattersonmaxima ist durch die Differenz der Atomkoordinaten im realen Kristallraum gegeben.

Für die vierzählige Punktlage 4a der Raumgruppe C_{2v}^{9} ergeben sich für die Kombination der Atome dieser Punktlage miteinander die Pattersonmaxima der Tabelle 46.Es gelang,beide Projektionen durch Besetzen dieser vierzähligen Lage mit Kalium,Phosphor und Sauerstoff zu deuten.Mit den so hergeleiteten Parametern wurden Elektronendichteprojektionen auf die gleichen Ebenen der Elementarzelle gerechnet und darüber die Atomlagen verfeinert.

Zur weiteren Verbesserung der K-,P- und O-Parameter und zur Er-

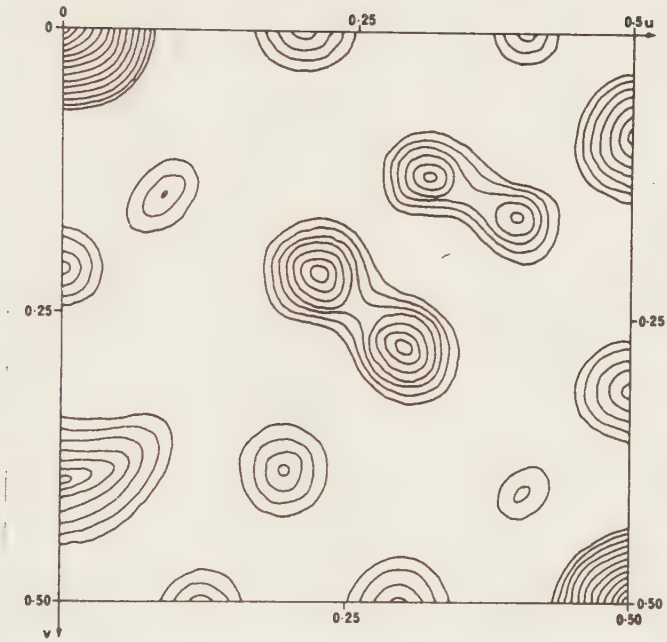


Abb.2o: $KBePO_4$;Patterson-Projektion auf die u,v-Ebene

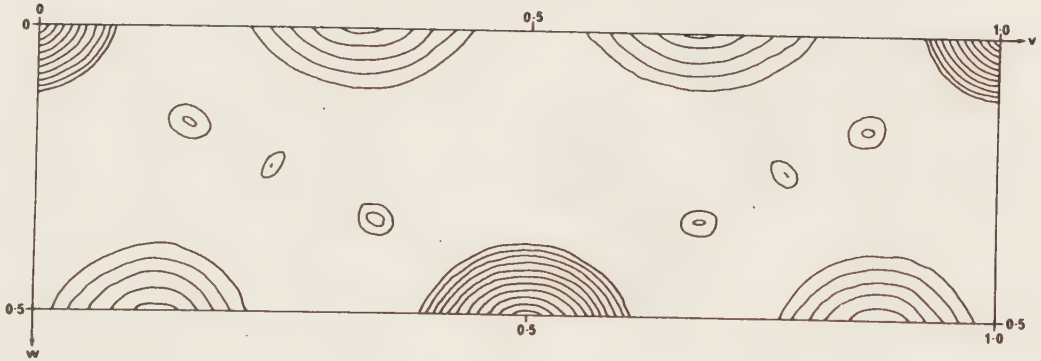


Abb.21: $KBePO_4$;Patterson-Projektion auf die v,w-Ebene

			x	y	z	$\bar{x}$	$\bar{y}$	1/2+z
x	y	z	o	o	o	2x	2y	-1/2
$\bar{x}$	$\bar{y}$	1/2+z	-2x	-2y	1/2	o	o	o
1/2-x	1/2+y	1/2+z	1/2-2x	1/2	1/2	1/2	1/2+2y	o
1/2+x	1/2-y	z	1/2	1/2-2y	o	1/2+2x	1/2	-1/2

			1/2-x	1/2+y	1/2+z	1/2+x	1/2-y	z
x	y	z	-1/2+2x	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2+2y	o
$\bar{x}$	$\bar{y}$	1/2+z	-1/2	-1/2-2y	o	-1/2-2x	-1/2	1/2
1/2-x	1/2+y	1/2+z	o	o	o	-2x	2y	1/2
1/2+x	1/2-y	z	2x	-2y	-1/2	o	o	o

Tab.46 : Koordinaten der Pattersonmaxima bei Kombination der Atomlagen der vierzähligen Punktlage 4a der Raumgruppe C_{2v}^{9} untereinander.

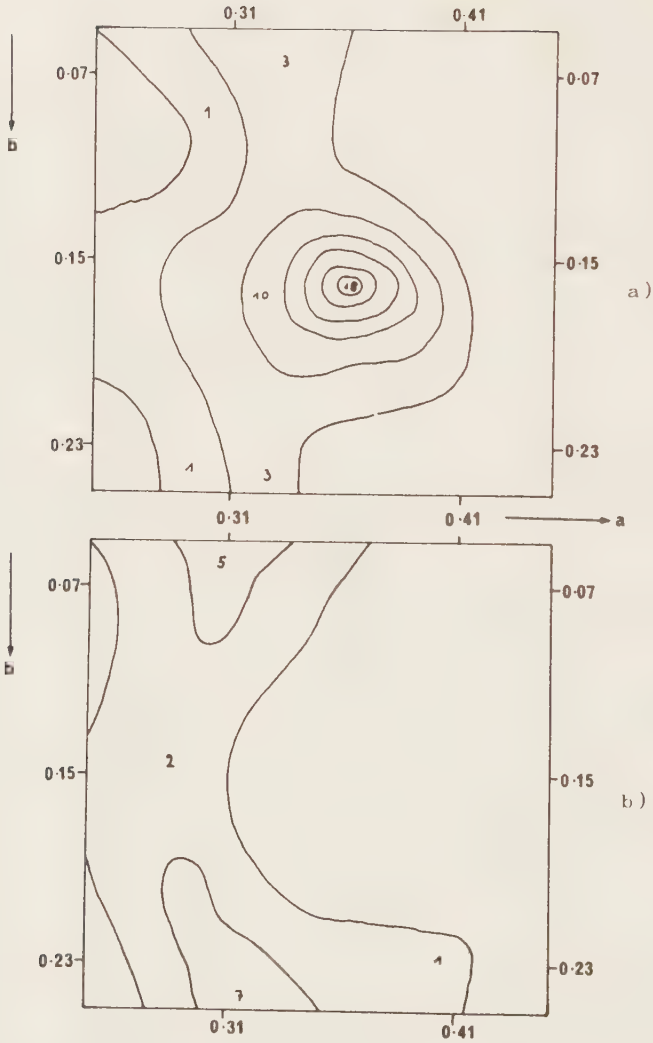


Abb.22: Differenzfourier-Projektion (Ausschnitt) zur Bestimmung der Be-Lagen;a) vor,b) nach dem Abzug der Be-Lagen.

mittlung der Be-Lagen wurden verschiedene Differenzfourier-Projektionen gerechnet.Ausschnitte aus diesen Differenzfourier-Projektio-

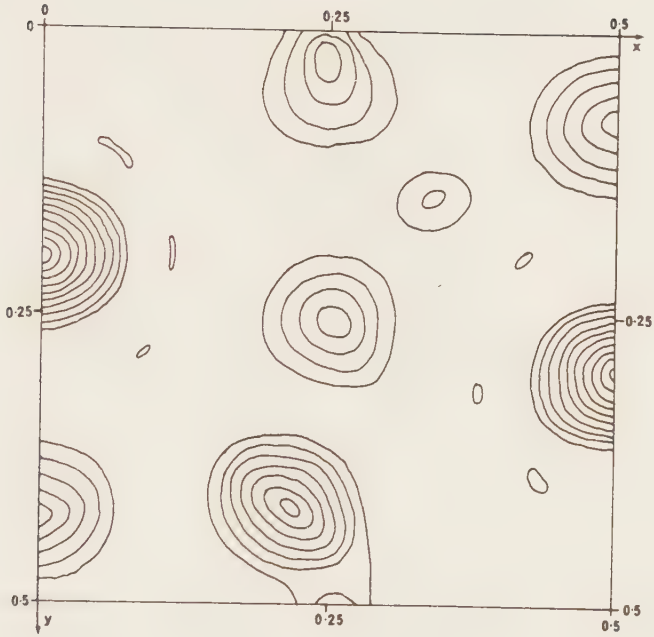


Abb.23: $KBePO_4$;Fourier-Projektion auf die x,y-Ebene

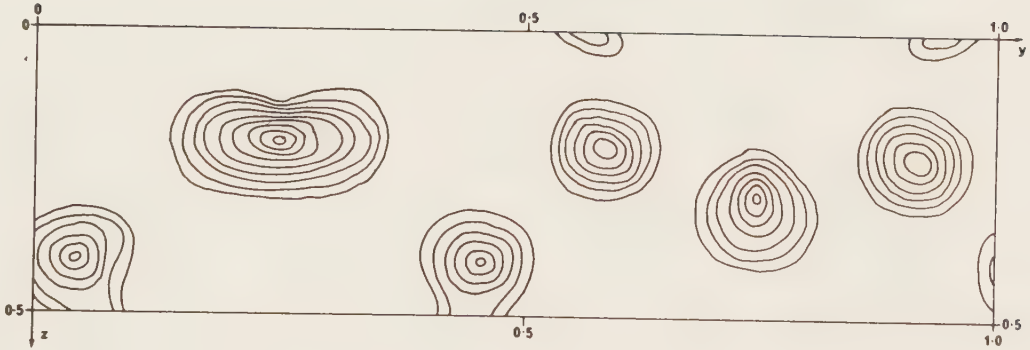


Abb.24: $KBePO_4$;Fourier-Projektion auf die y,z-Ebene

nen zur Bestimmung der x- und y-Parameter der Be-Atome zeigt die Abbildung 22.Die so erhaltenen Atomparameter wurden schließlich noch über programmierte Trial-and-errer-Zyklen optimiert (vergl. Anhang).Fourier-Projektionen mit diesen optimierten Parametern sind in den Abbildungen 23 und 24 dargestellt.Alle kristallographischen Daten sind in Tabelle 47 zusammengestellt.

Verbindung	$KBePO_4$		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Achsen (Å)	a = 8.3o		
	b = 8.47		
	c = 5.oo		
Volumen der EZ ($Å^3$)	352.1		
Raumgruppe	C_{2v}^9- $Pna2_1$		
Zahl der Formeleinheiten in der EZ	4		
Dichte (g/cm^3)			
D_{exp}	2.7o		
$D_{rö}$	2.71		
Atomlagen:	x	y	z
4 K auf 4a mit	o.997	o.21o	o.215
4 Be auf 4a mit	o.363	o.167	o.781
4 P auf 4a mit	o.188	o.414	o.731
4 O_I auf 4a mit	o.245	o.258	o.8oo
4 O_{II} auf 4a mit	o.o11	o.42o	o.7oo
4 O_{III} auf 4a mit	o.251	o.o44	o.4o8
4 O_{IV} auf 4a mit	o.223	o.444	o.426

Tab.47: Kristallographische Daten des $KBePO_4$

Ausgehend von der Isotypie des $RbBePO_4$ zu $KBePO_4$ wurden auch die Atomparameter dieser Verbindung in analoger Weise festgelegt.Die Abbildung 25 zeigt die entsprechende Patterson-Projektion auf die u,v-Ebene;die dazugehörende Fourier-Projektion ist in Abbildung 26 dargestellt.

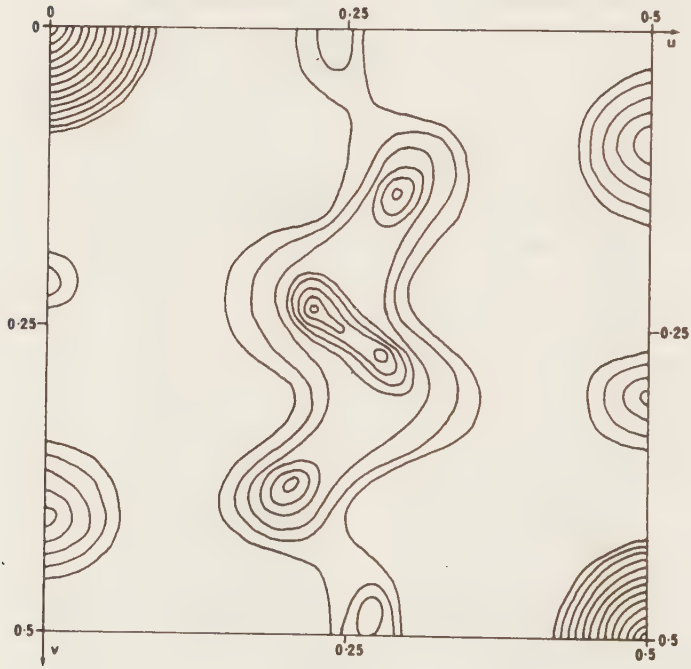


Abb.25: $RbBePO_4$;Patterson-Projektion auf die u,v-Ebene

In Tabelle 48 sind die kristallographischen Daten des $RbBePO_4$ zusammengestellt.

Verbindung	$RbBePO_4$		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Achsen (Å)	a = 8.65		
	b = 8.68		
	c = 5.o4		
Volumen der EZ ($Å^3$)	378.4		
Raumgruppe	C^9_{2v}- $Pna2_1$		
Zahl der Formeleinheiten in der EZ	4		
Dichte (g/cm^3)			
D_{exp}	3.o6		
$D_{rö}$	3.21		
Atomlagen	x	y	z
4 Rb auf 4a mit	o.996	o.2o1	o.26o
4 Be auf 4a mit	o.341	o.117	o.74o
4 P auf 4a mit	o.185	o.416	o.716
4 O_I auf 4a mit	o.249	o.256	o.776
4 O_{II} auf 4a mit	o.o22	o.423	o.832
4 O_{III} auf 4a mit	o.298	o.o73	o.365
4 O_{IV} auf 4a mit	o.239	o.5o6	o.469

Tab.48: Kristallographische Daten des $RbBePO_4$

Ein Vergleich der beobachteten und berechneten F-Werte beider Verbindungen findet sich im Anhang.Zur Berechnung der in Tabelle 49 aufgeführten R-Werte wurden keine Korrekturen für Absorptions- und Temperatureinflüsse berücksichtigt.

	$KBePO_4$	$RbBePO_4$
hko	o.o84	o.134
hk1	o.121	o.131
hk2	o.129	o.152
ok1	o.1o9	o.119

Tab.49: R-Werte für die berechneten Schichtebenen der Verbindungen $KBePO_4$ und $RbBePO_4$.

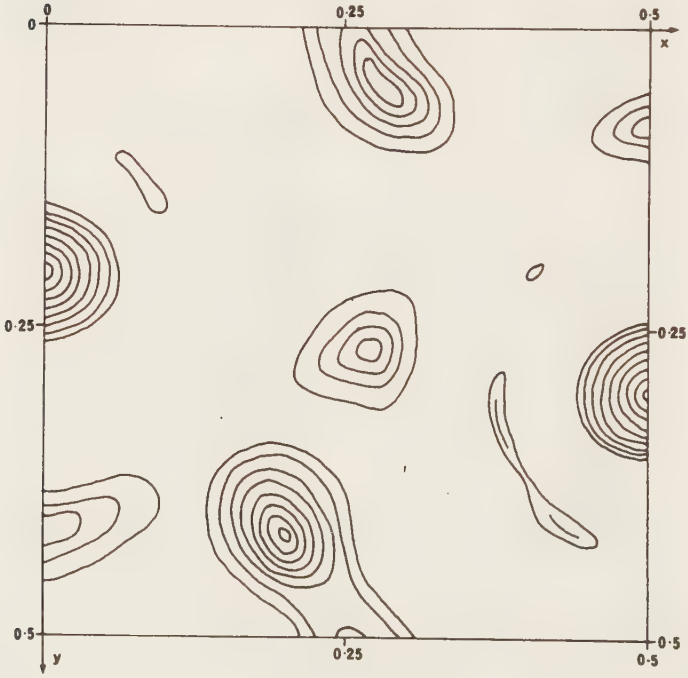


Abb.26: $RbBePO_4$;Fourier-Projektion auf die x,y-Ebene

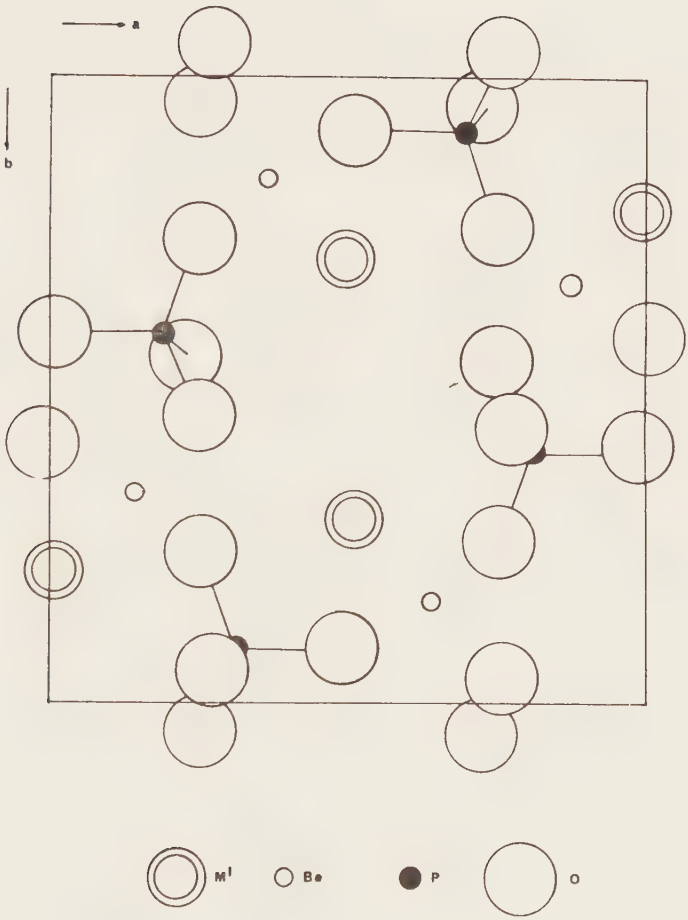


Abb.27: $M^{I}BePO_4$(M^{I}=K,Rb);Atomprojektionen auf ab

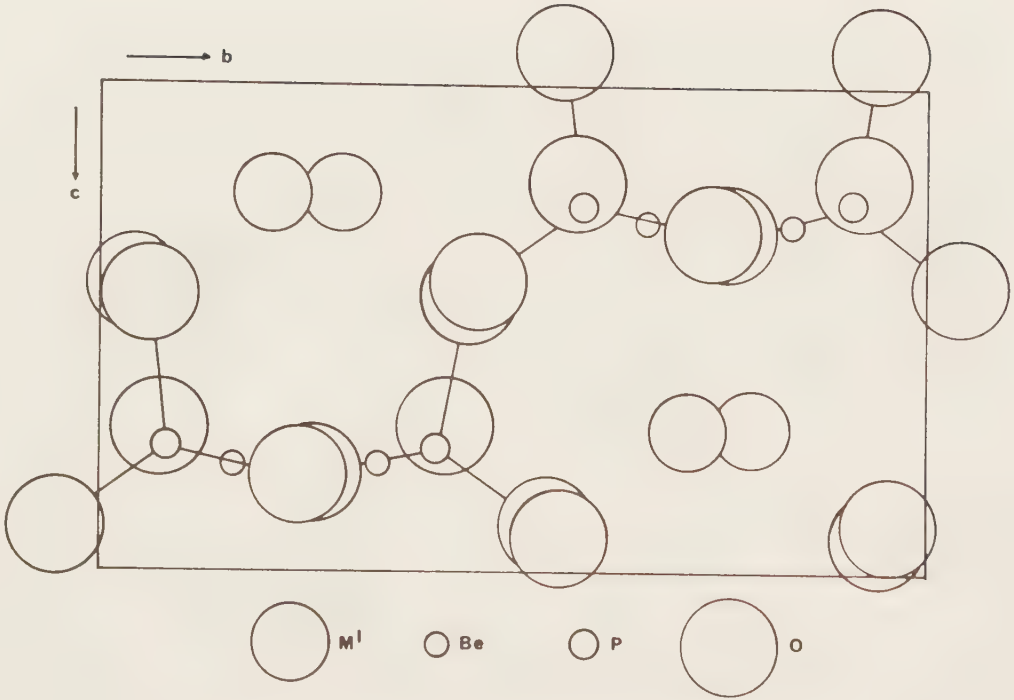


Abb.28: $M^{I}BePO_4$ (M^{I}=K,Rb);Atomprojektionen auf bc

Atomprojektionen parallel der c- und der a-Achse zeigen die Abbildungen 27 und 28. Aus ihnen ist gut zu ersehen, daß die $KBePO_4$-$RbBePO_4$-Struktur aus verzerrten tetraedrischen PO_4- und BeO_4-Einheiten aufgebaut ist. In den Tabellen 50 - 53 sind die Abstände und Winkel in diesen tetraedrischen Baueinheiten angegeben.

	$KBePO_4$	$RbBePO_4$
$P-O_1$	1.49 Å	1.53 Å
$P-O_2$	1.45	1.52
$P-O_3$	1.57	1.54
$P-O_4$	1.5o	1.56

Tab.50: P-O-Abstände im PO_4-Tetraeder

	$KBePO_4$	$RbBePO_4$
$Be-O_1$	1.46 Å	1.35 Å
$Be-O_2$	1.66	2.15
$Be-O_3$	1.96	2.33
$Be-O_4$	1.67	1.49

Tab.51: Be-O-Abstände im BeO_4-Tetraeder

	$KBePO_4$	$RbBePO_4$
O_1PO_2	112°3o'	1o7°1o'
O_1PO_3	94°21'	134°4o'
O_1PO_4	111°5o'	82°24'
O_2PO_3	1o8°36'	13o°5o'
O_2PO_4	114°5o'	141°58'
O_3PO_4	113°oo'	85°18'

Tab.52: Winkel im PO_4-Tetraeder

	$KBePO_4$	$RbBePO_4$
O_1BeO_2	99°33'	1o4°54'
O_1BeO_3	1oo°14'	9o°o8'
O_1BeO_4	14o°33'	165°46'
O_2BeO_3	118°4o'	75°1o'
O_2BeO_4	9o°27'	89°36'
O_3BeO_4	113°54'	83°41'

Tab.53: Winkel im BeO_4-Tetraeder

Nach diesen Werten sind dabei die PO_4-Tetraeder weniger verzerrt als die BeO_4-Tetraeder,die besonders im Falle der Rb-Verbindung sehr beträchtlich gestört sind.Es ist allerdings dabei zu bedenken,daß die Be-Parameter in der Rb-Verbindung - bedingt durch den geringen Streubeitrag - relativ ungenau sind.

Die Tetraeder bilden einen Raumverband,in dem jeder PO_4-Tetraeder mit 4 BeO_4-Tetraedern über Sauerstoffatome verknüpft ist und ebenso jeder BeO_4-Tetraeder mit 4 PO_4-Tetraedern.Dabei entstehen schichten gewellter,achtgliedriger Tetraederringe,die über viergliedrige Tetraederringe miteinander verbunden sind.Den Tetraederverband dieser 4- und 8-gliedrigen Ringe soll die Abbildung 29 verdeutlichen.Wie sich diese Anordnung durch den Kristallverband zieht,soll schematisch Abbildung 3o zeigen,auf der nur die Zentren (die P- bzw. Be-Atome) der Tetraedereinheiten angegeben sind. Senkrecht zur Ebene der gewellten 8-Ringe ziehen sich leichtgewundene Kanäle durch das Tetraedergerüst,in denen sich die Akalimetallatome (K bzw. Rb) befinden.Abbildung 31 zeigt schematisch diesen Aufbau.Die einzelnen Tetraeder dieser Schichten aus gewellten 8-Ringen sind parallel zur c-Achse so miteinander über Ecken verknüpft,daß eine wabenförmige Anordnung sechsgliedriger Tetra-

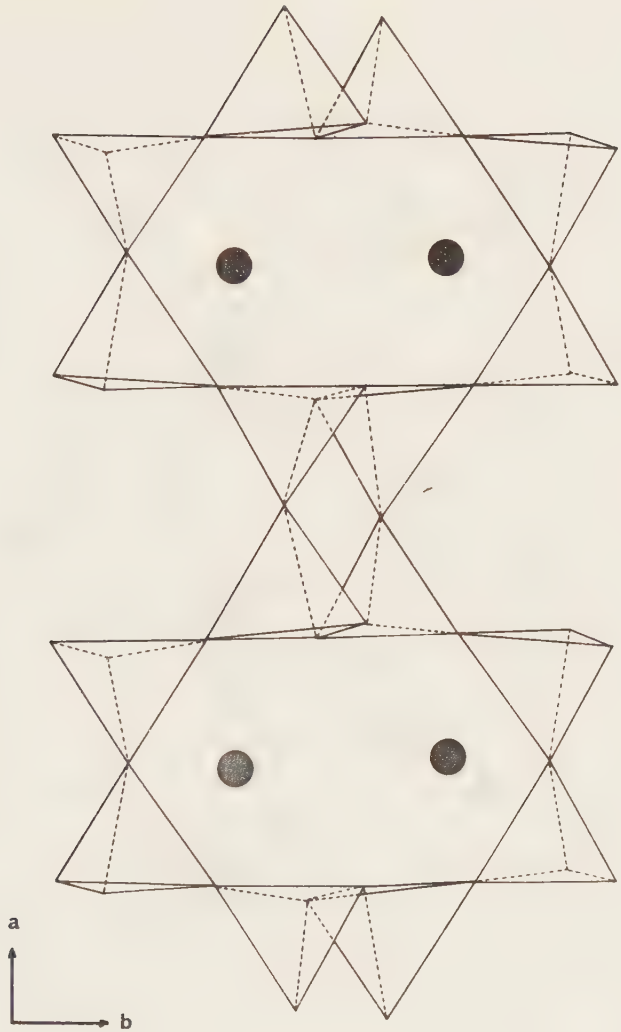


Abb.29: $KBePO_4$ ($RbBePO_4$);Blick parallel c auf die Schichten gewellter,achtgliedriger Tetraederringe,die über viergliedrige Ringe miteinander verbunden sind.

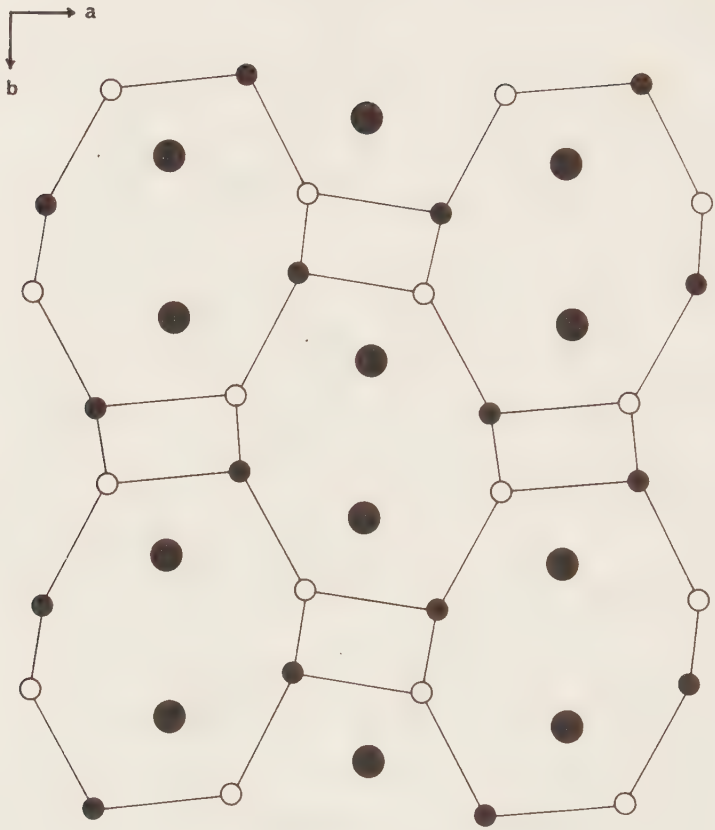


Abb.3o: Schematische Anordnung der acht- und viergliedrigen Tetraederringe in der Kristallstruktur von $KBePO_4$ ($RbBePO_4$)

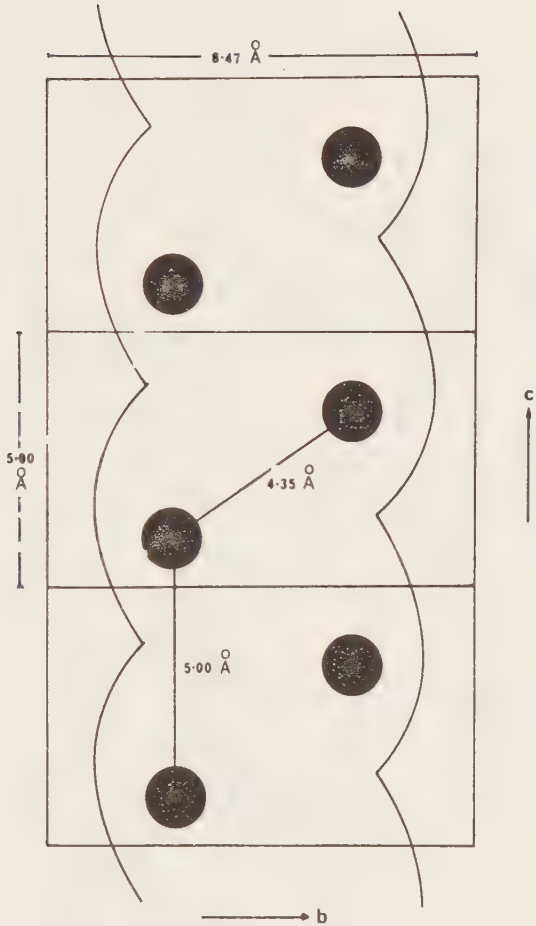


Abb.31: Schematische Anordnung der gewundenen Kanäle, die sich parallel c durch den Kristallverband von $KBePO_4$ ($RbBePO_4$) ziehen.

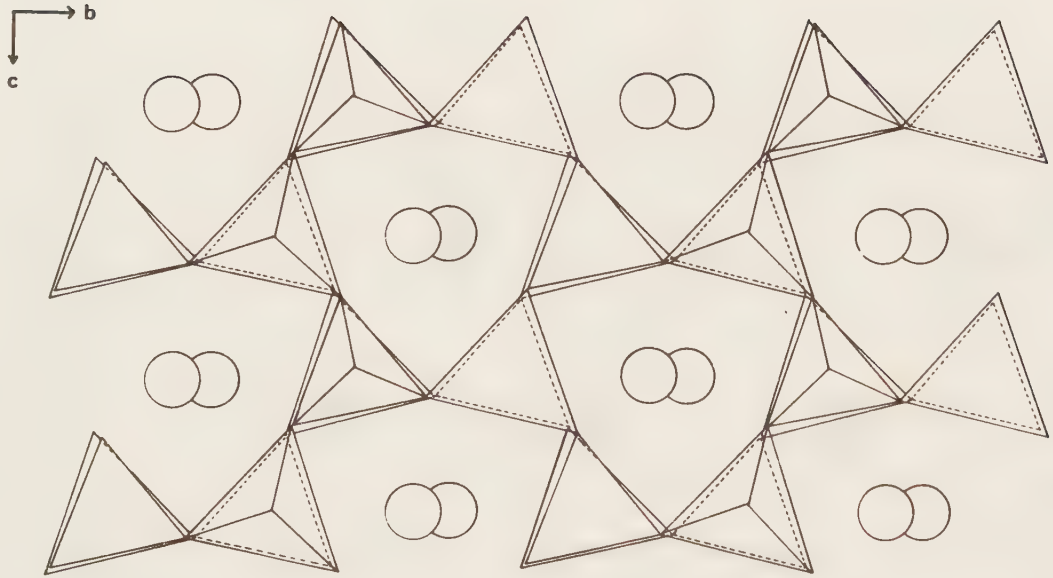


Abb.32: Verknüpfung der PO_4- und BeO_4-Tetraeder zu hexagonalen Einheiten im $KBePO_4$ ($RbBePO_4$)

ederringe entsteht,durch die sich parallel zur a-Achse ebenfalls Kanäle ziehen;in den Schnittpunkten dieser "hexagonalen" Kanäle mit den Kanälen,die aus den achtgliedrigen Ringen gebildet werden, sitzen die Alkalimetallionen.Abbildung 32 zeigt die Verknüpfung der einzelnen Schichten untereinander zu der beschriebenen pseudo-hexagonalen Anordnung.Dabei bilden nur 2/3 derjenigen Bausteine, aus denen die hexagonale Grundeinheit aufgebaut ist,den vollständigen Inhalt einer orthorhombischen Elementarzelle,oder anders gesagt: 1 1/2 orthorhombische Elementarzellen sind nötig,um eine hexagonale Einheit aufzubauen.

Die schematische Verknüpfung der acht-,vier- und sechsgliedrigen Ringe zum Gesamtverband der $KBePO_4$($RbBePO_4$)-Struktur soll die Abbildung 33 zeigen.Dabei wird jeder Verknüpfungspunkt aus einer tetraedrischen Einheit gebildet.

Schwierig ist es,die Koordination der Alkalimetallatome durch Sauerstoff zu beschreiben.2 K bzw. 2 Rb werden relativ unsymmetrisch insgesamt von 2o O-Atomen umgeben,wie es Abbildung 34 zeigt. In der Tabelle 64 sind die entsprechenden M^I-O-Abstände für $KBePO_4$ und $RbBePO_4$ aufgeführt.In der Nahordnung finden sich danach zunächst für die Alkaliatome acht nächste O-Atome,denen man aber noch zwei weitere O-Atome in einem allerdings deutlich weiteren Abstand zurechnen muß (vergl.Tab.54).

$KBePO_4$	3.61, 2.96, 3.o1, 3.13, 3.6o, 2.95, 2.71, 2.83 Å 4.57, 4.81 Å
$RbBePO_4$	3.37, 3.26, 3.46, 2.9o, 3.43, 3.31, 2.89, 3.o5 Å 4.57, 4.63 Å

Tab.54: $KBePO_4$($RbBePO_4$);K-O- bzw. Rb-O-Abstände

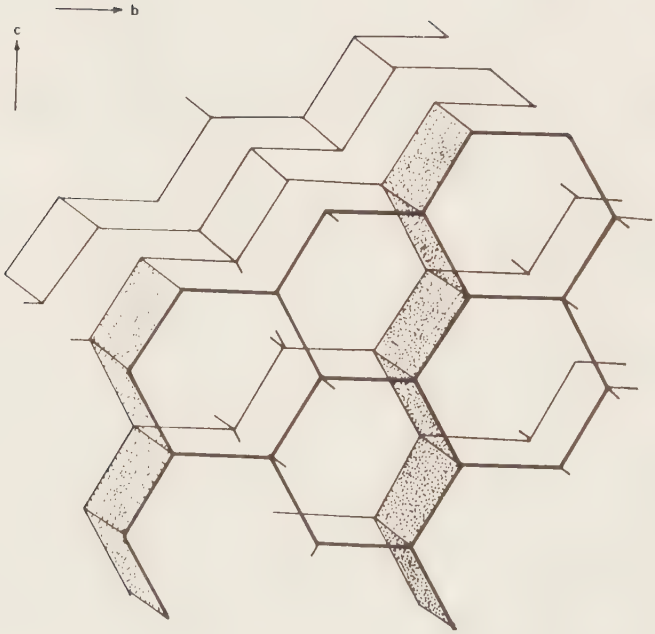


Abb.33: Schematischer Aufbau der Gesamtstruktur von $KBePO_4$($RbBePO_4$)

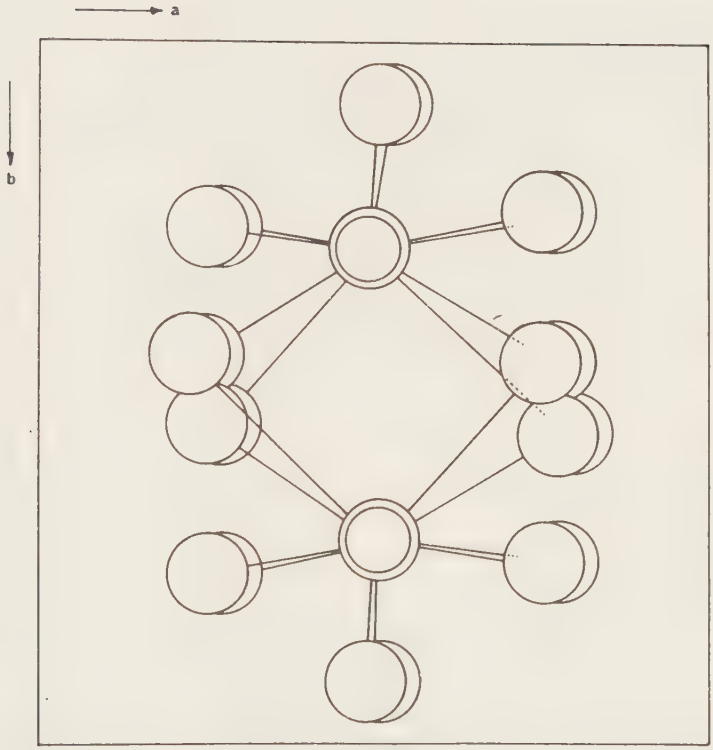


Abb.34: M^I-O-Koordination in den Verbindungen M^IBePO_4 (M^I=K,Rb)

2. Strukturelle Vergleiche

In der Lteratur sind die Kristallstrukturen zweier Verbindungen beschrieben,die in die Reihe der einfachen Berylliumphosphate gehoren und demgemäß die zu $(AlSiO_4)^-$ isostere Einheit $(BePO_4)^-$ besitzen.Beide Verbindungen sind natürlich vorkommende Minerale: Beryllonit,$NaBePO_4$,und Hurlbutit,$Ca(BePO_4)_2$.

Verbindung	$NaBePO_4$(Beryllonit)		
Kristallsystem	monoklin		
Achsen (Å)	a = 8.16		
	b = 7.79		
	c = 14.o8		
	β = 9o ^{o}		
Volumen der EZ(Å^3)	895		
Raumgruppe	C^5_{2h} - $P2_1/n$		
Zahl der Formeleinheiten in der EZ	12		
Dichte (g/cm^3)			
D_{exp}	2.83		
$D_{rö}$	2.82		
Atomlagen	x	y	z
4 P(1) auf 4e mit	o.921	o.788	o.238
4 P(2) auf 4e mit	o.1o6	o.291	o.o81
4 P(3) auf 4e mit	o.432	o.79o	o.o92
4 Na(1) auf 4e mit	o.248	o.oo4	o.248
4 Na(2) auf 4e mit	o.747	o.472	o.o84
4 Na(3) auf 4e mit	o.763	o.o31	o.o69
4 Be(1) auf 4e mit	o.917	o.161	o.239
4 Be(2) auf 4e mit	o.1o3	o.662	o.o82
4 Be(3) auf 4e mit	o.431	o.165	o.o9o
4 O(1) auf 4e mit	o.435	o.266	o.192
4 O(2) auf 4e mit	o.o66	o.268	o.188
4 O(3) auf 4e mit	o.252	o.774	o.123
4 O(4) auf 4e mit	o.739	o.253	o.214
4 O(5) auf 4e mit	o.948	o.253	o.o22
4 O(6) auf 4e mit	o.552	o.252	o.o16
4 O(7) auf 4e mit	o.949	o.664	o.155
4 O(8) auf 4e mit	o.239	o.171	o.o53
4 O(9) auf 4e mit	o.535	o.664	o.148
4 O(1o) auf 4e mit	o.923	o.964	o.198
4 O(11) auf 4e mit	o.164	o.473	o.o62
4 O(12) auf 4e mit	o.495	o.971	o.11o

Tab.55: Kristallographische Daten des Beryllonit

Die Struktur des Beryllonits wurde von N.J.Golovastikov (18) beschrieben.Die kristallographischen Daten sind noch einmal in Tabelle 55 aufgeführt.

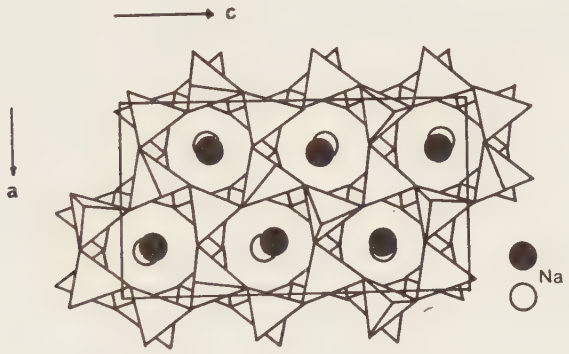


Abb.35: Projektion der $NaBePO_4$-Struktur auf ac

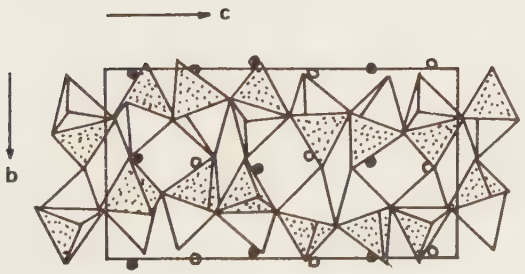


Abb.36: Projektion der $NaBePO_4$-Struktur auf bc

Die Abbildungen 35 und 36 zeigen Projektionen der Beryllonitstruktur auf die x,z- bzw. auf die y,z-Ebene.Um die zwei Schraubenachsen 2_1 liegen sechs PO_4-Tetraeder und sechs BeO_4-Tetraeder, die über gemeinsame Ecken in Richtung der b-Achse paarweise angeordnet sind.Sechs solcher P-Be-Paare liegen auf zwei Ebenen entsprechend der sechszähligen Schraubenachse 6_3 und sind miteinander über Sauerstoffatome an den Basen der Tetraeder verbunden (18). Es entstehen dadurch "hexagonale" Röhren,die über Tetraederecken miteinander verbunden sind und so ein dreidimensionales Raumgitter bilden,in dem jeder PO_4-Tetraeder von vier BeO_4-Tetraedern umgeben ist,und umgekehrt.

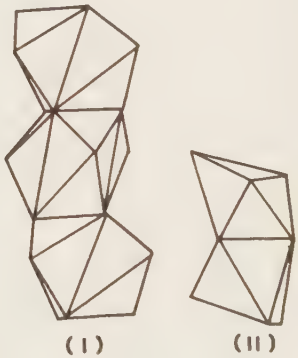


Abb.37:
Na-O-Koordinationen in der Beryllonitstruktur

In den Röhren dieser Gerüststruktur sitzen die Na-Atome,bei denen drei verschiedene Sauerstoffkoordinationen unterschieden werden können.Die Na(1)-Atome besitzen auf Sauerstoff bezogen die Koordinationszahl 9;dabei sind die 9er-Koordinationspolyeder über gemeinsame Kanten so miteinander verbunden,daß sie sich in Säulen angeordnet durch den Kristallverband ziehen (Abb.37).Die Na(2)- und Na(3)-Atome sitzen in verzerrten O-Oktaedern,von denen jeweils zwei über gemeinsame Kanten verbunden sind (Abb.37).

Die Kristallstruktur des Hurlbutits, $Ca(BePO_4)_2$ wurde von V.V.Bakakin und N.V.Belov (19) bestimmt. Die kristallographischen Daten zeigt die Tabelle 56.

Verbindung	$Ca(BePO_4)_2$(Hurlbutit)		
Kristallsystem	monoklin		
Achsen (Å)	a = 8.29		
	b = 8.8o		
	c = 7.81		
	β = 9o ^{o}		
Volumen der EZ (Å^3)	57o		
Zahl der Formeleinheiten in der EZ	4		
Raumgruppe	C^5_{2h} - $P2_1/a$		
Dichte (g/cm^3)			
D_{exp}	2.88		
$D_{rö}$	2.89		
Atomlagen			
4 Ca auf 4e mit	o.386	o.o85	o.753
4 Be(1) auf 4e mit	o.o59	o.196	o.435
4 Be(2) auf 4e mit	o.265	o.421	o.933
4 P(1) auf 4e mit	o.264	o.418	o.56o
4 P(2) auf 4e mit	o.o59	o.197	o.o6o
4 O(1) auf 4e mit	o.188	o.o83	o.5o8
4 O(2) auf 4e mit	o.189	o.o85	o.993
4 O(3) auf 4e mit	o.121	o.367	o.438
4 O(4) auf 4e mit	o.126	o.364	o.o55
4 O(5) auf 4e mit	o.412	o.3o8	o.565
4 O(6) auf 4e mit	o.415	o.3o9	o.931
4 O(7) auf 4e mit	o.oo6	o.15o	o.247
4 O(8) auf 4e mit	o.184	o.421	o.745

Tab.56: Kristallographische Daten des Hurlbutits

Danach besitzt der Hurlbutit eine Gerüststruktur, die aus abwechselnden viergliedrigen und achtgliedrigen Tetraederringen aufgebaut ist. Innerhalb der Tetraederringe wechseln sich PO_4- und BeO_4-Tetraeder so ab, daß im gesamten Raumverband jeder PO_4-Tetraeder von vier BeO_4-Tetraedern umgenen ist und jeder BeO_4-Tetraeder von vier PO_4-Tetraedern. Die Ca-Atome besitzen gegenüber Sauerstoff

in dieser Struktur die Koordinationszahl 7;der Koordinationspolyeder kann beschrieben werden als ein trigonales Prisma,über dessen Seitenfläche eine weitere Koordinationsstelle hinzugefügt ist. Abbildung 38 zeigt schematisch diese Anordnung.

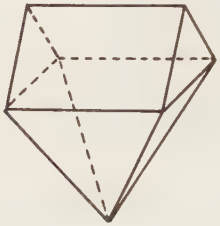
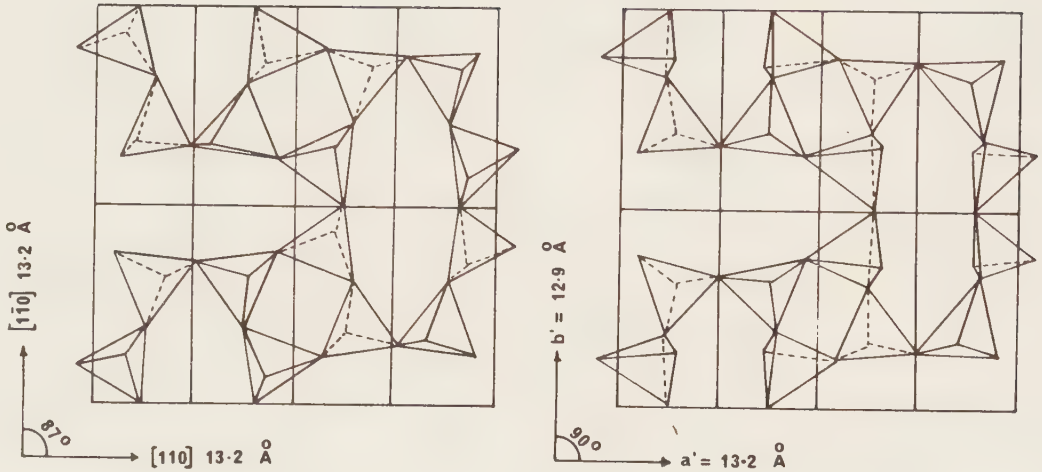


Abb.38:
CaO_7-Polyeder im Hurlbutit

Die Anordnung von vier- und achtgliedrigen Ringen zu einer Gerüststrukturist,mit Unterschieden in der Ringorientierung,charakteristisch für Feldspate.Um diese charakteristischen Anordnungen zu verdeutlichen und um die enge strukturelle Verwandtschaft herauszustellen,sind die XO_4-Tetraederanordnungen beim Hurlbutit und dem Feldspat Anorthit,$Ca(AlSiO_4)_2$,in Abbildung 39 miteinander verglichen.

Die Kristallstruktur des $KBePO_4$($RbBePO_4$) wird wie beschrieben ebenfalls aufgebaut aus tetraedrischen PO_4- und BeO_4-Einheiten, die über gemeinsame Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind und so einen Raumnetzverband bilden.In diesem Raumnetzverband liegen achtgliedrige Tetraederringe vor,die ebenfalls über viergliedrige Tetraederringe miteinander verbunden sind (Abb.3o).Das Verknüpfungsprinzip ist aber unterschiedlich (vergl.Abb.29 und 39), so daß Bauprinzipien entstehen,die mehr denen im $NaBePO_4$ ähneln. Diese strukturelle Verwandtschaft zum Beryllonit wird vor allem deutlich,wenn man die 6-Tetraederringe in beiden Strukturen betont.



a) b)

Abb.39: Zum Vergleich der Kristallstrukturen von Hurlbutit (a) und Anorthit, $Ca(AlSiO_4)_2$ (b)

Wie gezeigt (Abb.32),sind beim $KBePO_4(RbBePO_4)$ in Richtung der a-Achse übereinanderliegende Schichten wabenförmig aus sechsgliedrigen Tetraederringen aufgebaut,in denen die Tetraedrfolge AAABBB vorliegt,wenn man mit A eine nach unten und mit B eine nach oben weisende Tetraederspitze bezeichnet (Abb.4o).

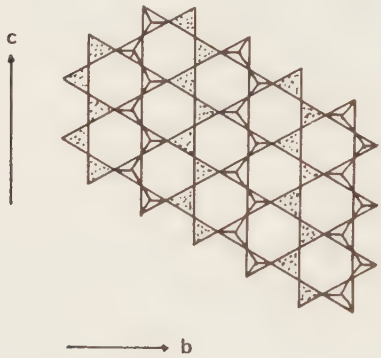
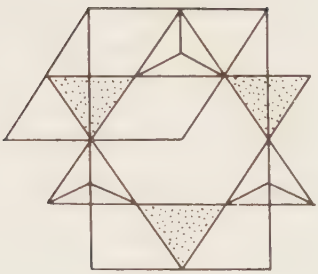
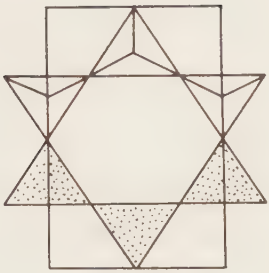


Abb.4o:
AAABBB-Anordnung in den hexagonalen Einheiten im $KBePO_4(RbBePO_4)$

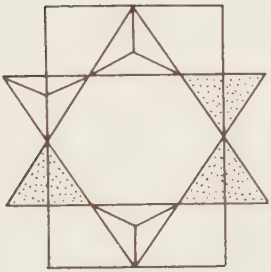
Dabei bilden die drei nach unten weisenden A-Tetraederspitzen den Kontakt zur darunterliegenden Schicht und die drei nach oben weisenden B-Tetraeder die Verbindung zur darüberliegenden Schicht (vergl.Abb.29).In dieser Tetraederanordnung liegt der Unterschied zur Beryllonitstruktur,in der zwei Arten von sechsgliedrigen Tetraederringen vorliegen.Wie die Abbildung 35 zeigt,beobachtet man in dieser Struktur Ringe,deren Tetraederspitzen nach dem Schema ABABAB und solche,die nach dem Schema ABAABB angeordnet sind. Geht man von den vorliegenden Schichten aus sechsgliedrigen Ringen aus,dann kann man die $KBePO_4(RbBePO_4)$-Struktur als Variante der allgemeinen Tridymit-Struktur auffassen (27).Abbildung 41 zeigt einen Vergleich der sechsgliedrigen Ringe in den Strukturen des Tridymits,des $KBePO_4(RbBePO_4)$ und des $NaBePO_4$.
In solchen sechsgliedrigen Ringen sind nur acht topologisch ver-



a)



b)



c)

Abb.41: Schematischer Aufbau der sechsgliedrigen Ringe in a) Tridymit, b) $KBePO_4$ ($RbBePO_4$) und c) $NaBePO_4$ (teilweise) und $KAlSiO_4$ (vermutet.

schiedene Anordnungen der Tetraeder, die entweder nach unten oder oben zeigen, möglich. Neben der ABABAB-Anordnung des Tridymits und der AAABBB-Anordnung des $KBePO_4$ gibt es nur noch eine einzige Anordnung mit drei Tetraedern, die in eine gemeinsame Richtung weisen, nämlich AABBAB. Diese Anordnung soll, außer im $NaBePO_4$, auch im synthetisch faßbaren orthorhombischen $KAlSiO_4$ existieren (28), dessen Struktur jedoch noch nicht vollständig bestimmt wurde. $KAlSiO_4$ ist, ausgehend von den Grundgedanken, die zu dieser Arbeit führten, die direkte isostere Verbindung zum $KBePO_4$, und seine Struktur, sollte sie bestätigt werden, zeigt, wie eng die Beziehungen

zwischen Berylliumphosphaten und Alumosilicaten sind. In Tabelle 57 sind die entsprechenden bekannten Daten des $KBePO_4$, des $NaBePO_4$ und des $KAlSiO_4$ gegenübergestellt.

Verbindung	$KBePO_4$	$NaBePO_4$	$KAlSiO_4$
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Achsen (Å)	a = 8.3o	a = 8.16	c = 8.57
	b = 8.47	b = 7.79	a = 9.o1
	c = 5.oo	c =14.o8	b = 15.67(3x5.22)
		β = 9o °	
Zahl der Formeleinheiten in der EZ	4	12(3x4)	12(3x4)

Tab.57: Vergleich der kristallographischen Daten des $KBePO_4$, des $NaBePO_4$ und des $KAlSiO_4$

Obwohl keine direkten Isotypien der Al-Silicate zu den entsprechenden Be-Phosphaten auftreten, sind doch die Bauprinzipien dieser Verbindungen eng miteinander verwandt. Die aufgeführten Strukturen sind weitere Beispiele dafür, daß Phosphate allgemein aufgrund ihrer experimentell leichten Zugänglichkeit, wie es bereits von V.M.Goldschmidt (29) und E.Thilo (3o) vorgeschlagen und untersucht wurde, als Modellsubstanzen und Strukturanaloga zu Silicaten dienen können. Dabei sollte aber nicht außer Acht gelassen werden, daß die BerylliumPhosphate einen eigenen interessanten Bereich innerhalb der Strukturchemie darstellen.

3. Die Kristallstruktur des $LiMgPO_4$

Anhaltspunkte für die Lage der Atome innerhalb der Elementarzelle des $LiMgPO_4$ wurden einer Patterson-Projektion auf die u,v-Ebene entnommen (Abb.42),wobei die Kristallstruktur des Triphylins, $Li(Mn,Fe)PO_4$,zur Deutung herangezogen wurde.Auf diese Weise sollte auch entschieden werden,ob die Einordnung des $LiMgPO_4$ in die Olivin/Triphylin-Reihe,die E.Thilo aufgrund eines rohen Vergleichs von Pulveraufnahmen vorgenommen hatte (31),richtig ist.
Dabei konnten alle Pattersonmaxima erklärt und die Triphylin(olivin)-Struktur des $LiMgPO_4$ bestätigt werden.
Das so erhaltene Strukturmodell des $LiMgPO_4$ wurde über Fourier-Projektionen (Abb.43) und Differenzfourier-Projektionen verfeinert. Zwei Least-squares-Zyklen am Ende der Strukturberechnung brachten nur noch unwesentliche Veränderungen in den Atomparametern.Als R-Wert über alle zur Strukturberechnung herangezogenen (hkl) ergab sich der Wert o.145.In Tabelle 58 sind die gefundenen Atomparameter zusammengestellt.
Projektionen der Atomlagen parallel zur b- und c-Achse der Elementarzelle des $LiMgPO_4$ zeigen die Abbildungen 44 und 45.Abbildung 46 zeigt zum Vergleich die Kristallstruktur des Olivins (32).
Die idealisierte Olivinstruktur besteht aus einer hexagonal dichtesten Packung von Sauerstoffatomen,in der die Hälfte der zur Verfügung stehenden Oktaederlücken von den Metallatomen und ein Achtel der vorhandenen Tetraederlücken durch Si-Atome besetzt sind.
Im Falle des $LiMgPO_4$ besetzen entsprechend die P-Atome die Tetraeder- und die Li- und Mg-Atome die Oktaederlücken.
Die vielleicht interessanteste Eigenschaft der Olivin(Triphylin)-Struktur ist die relativ starke Verzerrung aller Polyeder,trotz

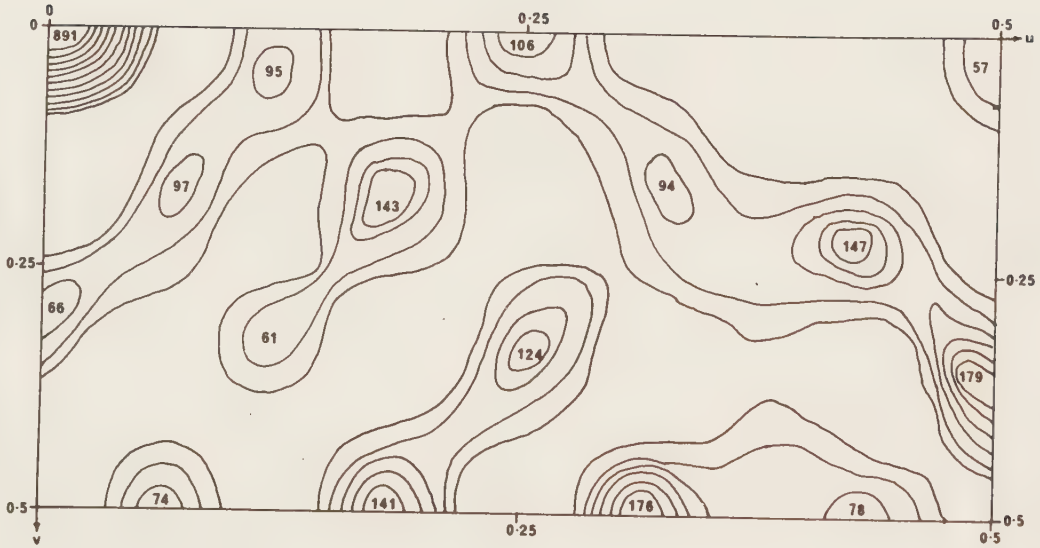


Abb.42: $LiMgPO_4$;Patterson-Projektion auf die u,v-Ebene

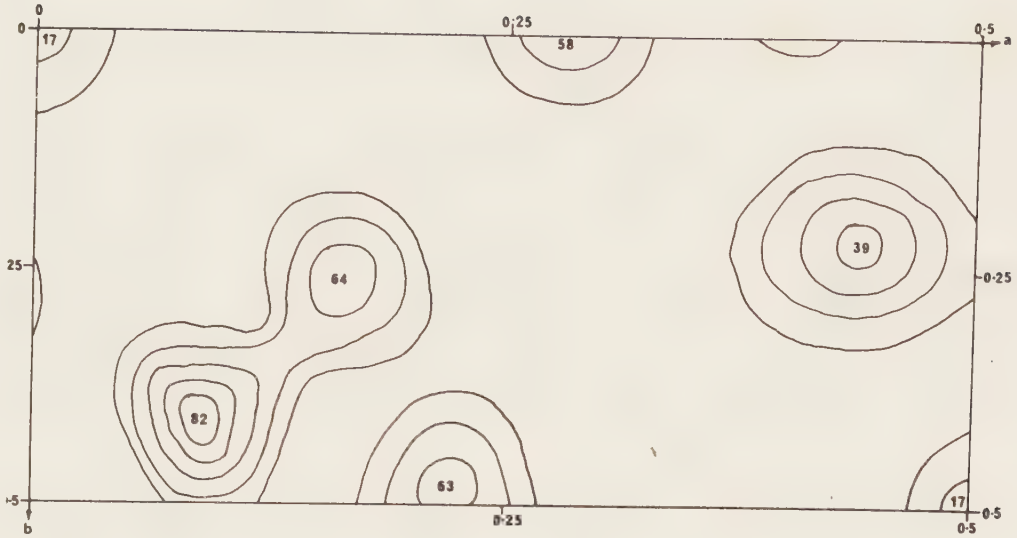


Abb.43:$LiMgPO_4$;Fourier-Projektion auf die x,y-Ebene

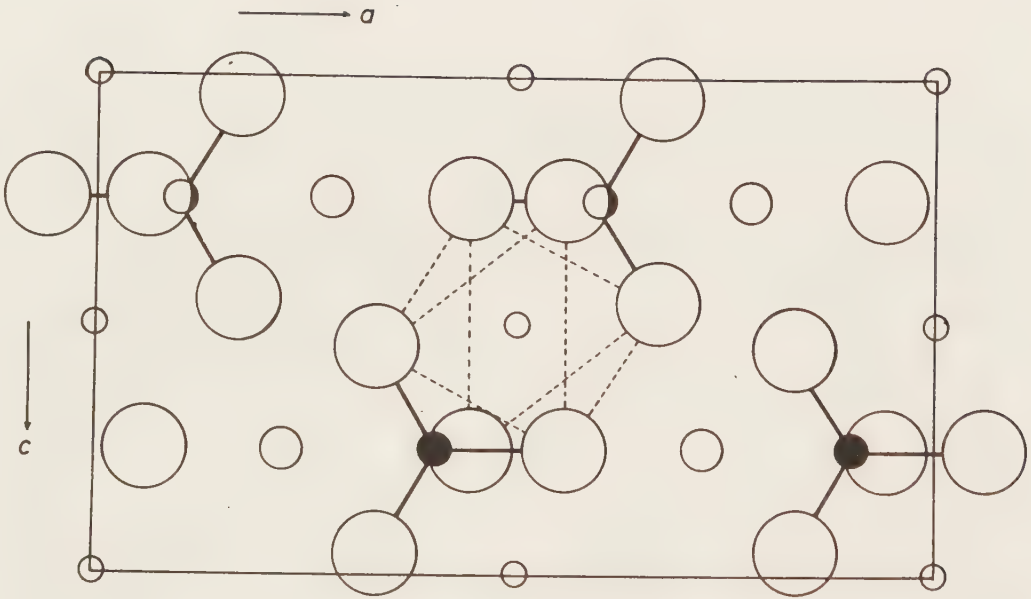


Abb.44: $LiMgPO_4$;Atomprojektionen auf ac

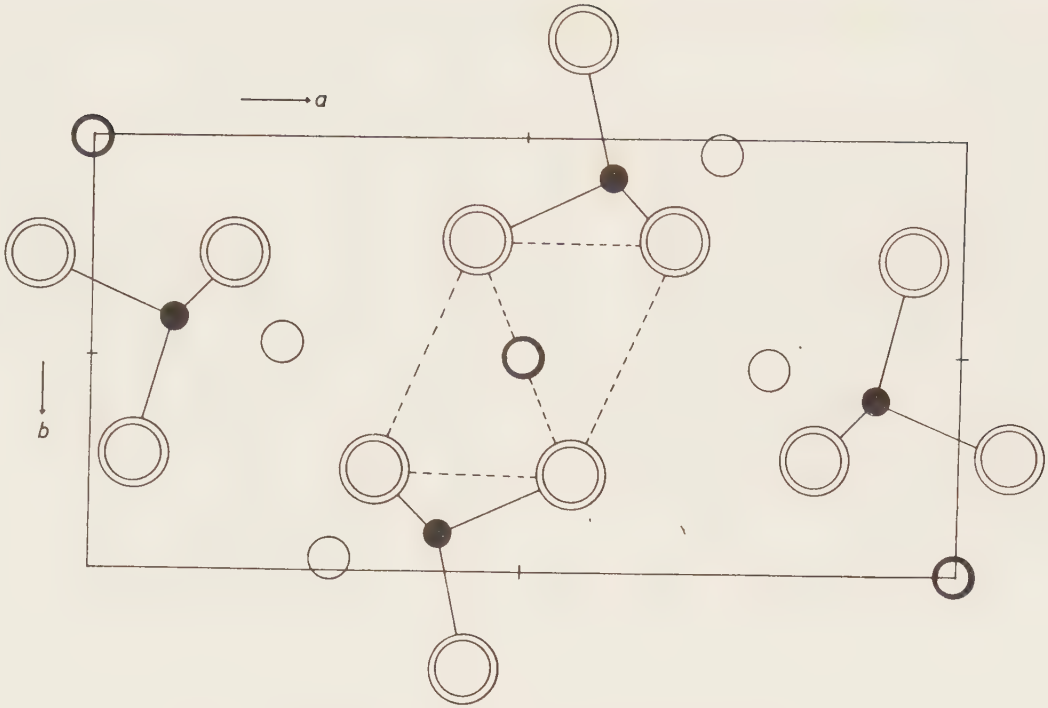


Abb.45: $LiMgPO_4$;Atomprojektionen auf ab

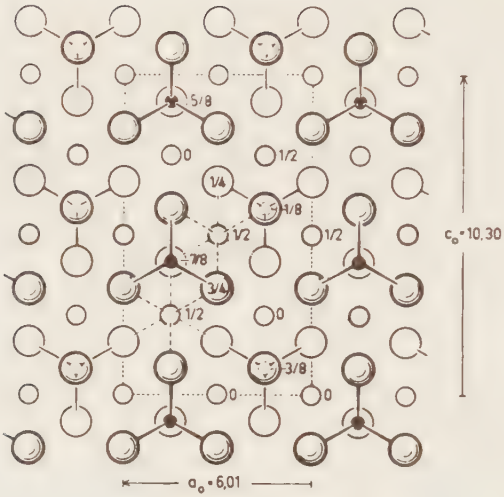


Abb.46: Die Kristallstruktur des Olivins

der zugrundeliegenden dichtesten Kugelpackung.Obgleich kovalente Kräfte an den Verzerrungen zweifelsohne teilhaben,können die Haupteigenschaften der Verzerrungen über die Anwendung der Paulingschen Regeln erklärt werden (33),die auf einfachen elektrostatischen Kräften beruhen.So wird durch Kation-Kation-Abstoßung eine Verkürzung derjenigen Polyederkanten vorhergesagt,die verschiedene Polyeder miteinander teilen.Andererseits werden die Bindungsabstände der Kationen zu den O-Atomen der miteinander geteilten Kanten vergrößert.

Durch diese Verzerrungen entstehen zwei kristallogrphisch ungleichwertige Arten von Oktaederlücken (34),die im Falle von $LiMgPO_4$ geordnet (nicht statistisch) von Li und Mg besetzt sind.Die LiO_6-Oktaeder liegen dabei auf einem Inversionszentrum,während die MgO_6-Oktaeder auf einer Symmetrieebene lokalisiert sind.Die O-Atome,

welche die Polyederecken bilden,liegen auf drei kristallographisch ungleichwertigen O-Lagen:eine allgemeine Lage (8d) und zwei Besetzungen der Lage auf der Symmetrieebene (4c).In Tabelle 59 sind die interatomaren Abstände im PO_4-Tetraeder und in den LiO_6- und MgO_6-Oktaedern aufgeführt.

$P-O_I$	1.52 Å
$P-O_{II}$	1.56
$P-O_{III}(2)$	1.49
$Li-O_1(2)$	2.o5 Å
$Li-O_2(2)$	2.o6
$Li-O_3(2)$	2.13
$Mg-O_1$	2.o7 Å
$Mg-O_2$	2.38
$Mg-O_3(2)$	2.12
$Mg-O_4(2)$	2.16

Tab.59: Interatomare Abstände im $LiMgPO_4$

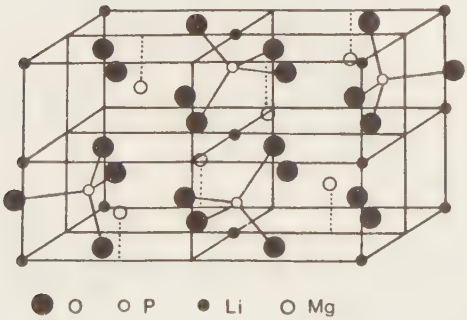


Abb.47:die Kristallstruktur des $LiMgPO_4$

Zum Vergleich dazu sollen die interatomaren Abstände dienen, die D.Destenay (35) für den Triphylin gefunden hat. Danach variieren die P-O-Abstände zwischen 1.49 Å und 1.58 Å, die Li-O-Abstände von 2.1o Å bis 2.26 Å und die Fe(Mn)-O-Abstände von 2.o8 Å bis 2.16 Å. Der durchschnittliche P-Ö-Abstand im $LiMgPO_4$ beträgt 1.53 Å und entspricht damit den normalen P-O-Abständen in Orthophosphaten, die im Bereich 1.512 Å bis 1.549 Å liegen (36).

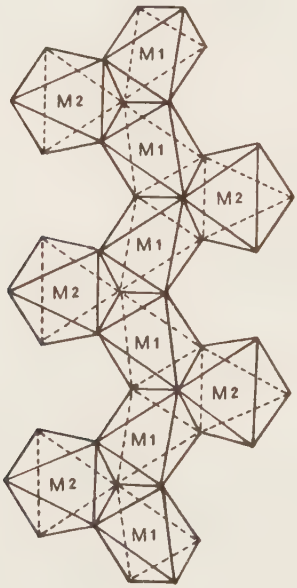


Abb.48: LiO_6- und MgO_6-Oktaederverbände im $LiMgPO_4$

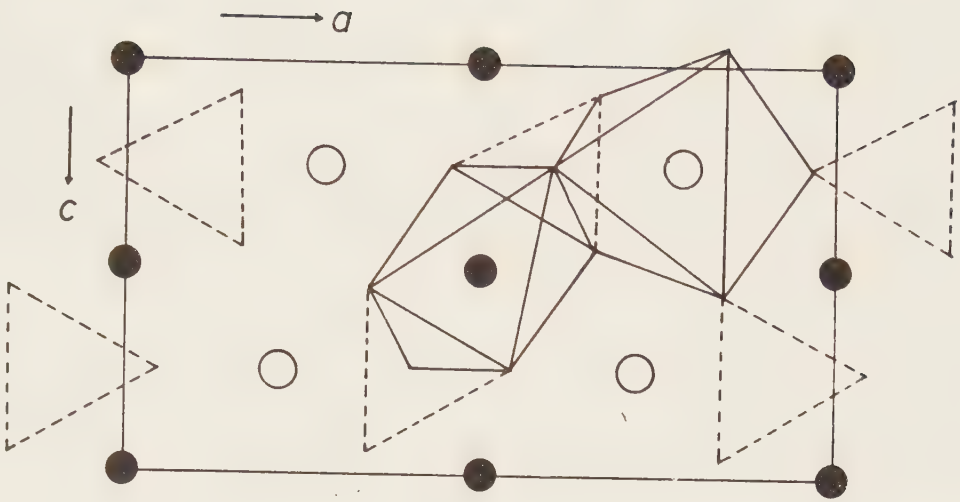


Abb.49: Verknüpfung der Oktaeder und Tetraeder im $LiMgPO_4$

Tabelle 60 zeigt die Winkel für den PO_4-Tetraeder.

O_I-P-O_{II}	1o2°2o'
O_I-P-O_{III}(2)	119°49'
O_{II}-P-O_{III}(2)	1o5°52'
O_{III}-P-O_{III}	1o1°46'

Tab.60: $LiMgPO_4$;Winkel im PO_4-Tetraeder

Für den mittleren Tetraederwinkel errechnet sich der Wert 1o9°14' (theor.:1o9°28').Während die Abweichungen vom idealen Winkel (9o°) im LiO_6-Oktaeder zwischen 2° und 4° liegen,ist der MgO_6-Oktaeder stärker verzerrt,es treten hier Abweichungen bis zu 1o° auf.

Verbindung	$LiMgPO_4$		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Achsen (Å)	a = 1o.14		
	b = 4.63		
	c = 5.95		
Volumen der EZ (Å^3)	279.3		
Raumgruppe	D_{2h}^{16} - Pnam		
Zahl der Formeleinheiten in der EZ	4		
Dichte (g/cm^3)			
D_{exp}	2.92		
$D_{rö}$	2.99		
Atomlagen	x	y	z
4 Li auf 4a mit	o.ooo	o.ooo	o.ooo
4 Mg auf 4c mit	o.279	o.976	o.25o
4 P auf 4c mit	o.o96	o.415	o.25o
4 O_I auf 4c mit	o.o71	o.739	o.25o
4 O_{II} auf 4c mit	o.453	o.211	o.25o
8 O_{III} auf 8d mit	o.164	o.279	0.057

Tab.58: Kristallographische Daten des $LiMgPO_4$

Abbildung 48 zeigt die für die Olivin(Triphylin)-Struktur charakteristischen Zickzack-Oktaederbänder (37),die sich durch den Kristallverband ziehen.M(1) steht für Li und M(2) steht für Mg. Zwei der zwölf Kanten eines LiO_6-Oktaeders werden von den Kanten zweier verschiedener PO_4-Tetraeder gebildet.Die MgO_6-Oktaeder teilen dagegen nur eine Kante mit einem PO_4-Tetraeder.Abbildung 49 soll dies noch einmal verdeutlichen.

In der Tabelle 58 sind alle kristallographischen Daten des $LiMgPO_4$ zusammengefaßt.

G. Hochtemperaturmodifikationen der untersuchten Verbindungen

Die bisher bekannten Alkali-Erdalkali-Phosphate (siehe Tab.16) besitzen alle eine Hochtemperaturmodifikation,und zwar geht ihr β-K_2SO_4-Struktur bei einer bestimmten Umwandlungstemperatur (1o) in die entsprechende Hochtemperaturmodifikation des K_2SO_4,in die α-K_2SO_4-Struktur über.

Es lag nahe,die hier dargestellten Verbindungen ebenfalls nach ihrem Verhalten bei höheren Temperaturen zu untersuchen.Dabei wurden von den einzelnen Verbindungen in einer Hochtemperaturkamera Pulveraufnahmen in Temperaturschritten von 1oo °C hergestellt. Dabei ergaben sich die folgenden Resultate:

<u>$LiBePO_4$.LiOH</u>: Bis zu einer Temperatur von 9oo °C war keine grundlegende Änderung im Gang der Reflexe und der Reflexintensitäten zu erkennen.Es erfolgte lediglich eine leichte Verschiebung der Reflexe zu kleineren Θ-Werten,was einer geringen Vergrößerung der Zelldimensionen entspricht.

<u>$NaBePO_4$</u>: Auch hier erfolgte bis 9oo °C keine grundlegende Änderung des Reflexmusters,außer einer geringfügigen Verschiebung der Reflexe zu kleineren Θ-Werten.Dieses Verhalten entspricht den Literaturangaben (38),wonach eine (gealterte) Probe nur noch eine rekonstruktive Umwandlung bei 976 °C besitzen soll.

<u>$KBePO_4$</u>: Die Angaben,die von E.Schultz (38) über das $KBePO_4$ gemacht wurden,konnten in dieser Arbeit nicht bestätigt werden.Das $KBePO_4$, das nach E.Schultz in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit a = 8.52, b = 8.34,c = 4.94 Å und dem monoklinen Winkel β = 9o° kristallisiert,geht durch eine displacive Umwandlung bei 755 °C in eine orthorhombische Hochtemperaturmodifikation (Raumgruppe Pbnm) über.

Das $KBePO_4$, das hier untersucht wurde (die Zusammensetzung wurde durch chemische Analysen und durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt) besitzt zwar ebenfalls eine Hochtemperaturmodifikation, doch liegt die Umwandlungstemperatur unterhalb von 5oo °C. Die Modifikation, die bei Raumtemperatur erhalten wurde, zeigt aufgrund der Einkristallaufnahmen eindeutig orthorhombische Symmetrie, mit systematischen Auslöschungen im reziproken Gitter, die auf die Raumgruppen D_{2h}^{16} - Pmna, bzw. C_{2v}^{9} - $Pna2_1$ hinweisen. Daß es sich bei dieser Modifikation nicht um die ev. stabilisierte Hochtemperaturmodifikation handelt, was aufgrund der orthorhombischen Raumgruppen angenommen werden könnte, zeigt der Umwandlungspunkt, der hier unterhalb von 5oo °C liegt.

<u>$RbBePO_4$</u>: Auch $RbBePO_4$ soll nach E. Schultz in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit a = 8.63, b = 8.58, c = 5.o1 Å und β = 9o ° kristallisieren und eine displacive Umwandlung bei 458 °C eingehen (38). Auch hier zeigt das erhaltene $RbBePO_4$ eindeutig orthorhombische Symmetrie mit Auslöschungen im reziproken Gitter, die den Raumgruppen D_{2h}^{16} und C_{2v}^{9} entsprechen. Die Pulveraufnahme konnte mit Hilfe der Einkristalldaten eindeutig indiziert werden. Das hier erhaltene $RbBePO_4$ zeigt allerdings eine Umwandlung unterhalb 5oo °C und könnte damit der angegebenen Temperatur von 458 °C entsprechen.

<u>$CsBePO_4$</u>: Hier tritt im gesamtem beobachteten Temperaturbereich (Raumtemperatur - 9oo °C) keine Umwandlung auf, was den Angaben von E. Schultz entspricht, wonach das $CsBePO_4$ die beim $KBePO_4$ und $RbBePO_4$ beschriebene Hochtemperaturmodifikation bereits bei Raumtemperatur einnimmt. Allerdings soll dieses $CsBePO_4$ orthorhombische Symmetrie mit der Raumgruppe Pbnm (D_{2h}^{16}) besitzen, während das hier erhaltene $CsBePO_4$ eindeutig nicht orthorhombisch kristallisiert, wie die Einkristalldaten zeigen.

Auch die Mg-Phosphate wurden untersucht,wobei folgende Ergebnisse erhalten wurden:

$LiMgPO_4$: Zwischen Raumtemperatur und 800 °C zeigten die erhaltenen Pulveraufnahmen keine Änderung im Reflexmuster.Bei 900 °C traten einige wenige zusätzliche Linien auf,wobei allerdings die übrige Reflexfolge und Intensitätsabstufung erhalten blieb.Es könnte sich hier um Zersetzungserscheiningen handeln.

$NaMgPO_4$: Die Pulveraufnahmen zeigten bei dieser Verbindung insgesamt vier verschiedene Linienfolgen.Bei 600 °C wurde eine Reflexfolge erhalten,die sich eindeutig von derjenigen der Aufnahme bei Raumtemperatur unterschied.Bei 700 °C trat wiederum eine eindeutige Änderung auf,ebenso bei 800 °C.Die hier erhaltene Modifikation blieb dann mindestens bis 900 °C stabil.Diese Vielfalt von Modifikationen erklärt vielleicht,weshalb vom $NaMgPO_4$ nach der beschriebenen Methode keine brauchbaren Einkristalle erhalten wurden.

$KMgPO_4$: Hier ergab sich unterhalb von 600 °C eine Umwandlung,die dann bis mindestens 800 °C stabil blieb.

$RbMgPO_4$: Auch hier war nur eine einzige Änderung im Pulverdiagramm zu entdecken,und zwar fand sie bereits unterhalb 500 °C statt.Bis 800 °C waren keine weiteren Änderungen zu erkennen.

$CsMgPO_4$: Hier trat unterhalb von 600 °C eine Änderung in der Linienfolge auf den Pulveraufnahmen auf,die bis 800 °C stabil blieb.Bei 900 °C war eine weitere Änderung zu beobachten,wobei nicht zu entscheiden war,ob ev.Zersetzungsprodukte auftraten.

H. Anhang

I. Die Darstellung von Metaphosphaten

1. $LiPO_3$

Lithiummetaphosphat kann leicht durch Entwässern von LiH_2PO_4 erhalten werden (39). LiH_2PO_4 selbst erhält man durch Umsetzen von Li_2CO_3 mit H_3PO_4 im Molverhältnis 1 : 2, wobei ein leichter Überschuß an H_3PO_4 einzusetzen ist.

$$Li_2CO_3 + 2\ H_3PO_4 \longrightarrow 2\ LiH_2PO_4 + H_2O + CO_2$$

$$2\ LiH_2PO_4 \longrightarrow 2\ LiPO_3 + 2\ H_2O$$

Li-Carbonat wird in wenig Wasser aufgeschlämmt. Tropfenweise wird unter Rühren die entsprechende Menge Phospharsäure zugegeben, um zu starkes Aufschäumen zu vermeiden. Die klare Lösung wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Das auskristallisierte LiH_2PO_4 wird abfiltriert und mit EtOH und Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen wird es im Pt-Tiegel über der Bunsenflamme entwässert. Man erhält farbloses glasartiges $LiPO_3$. Eine PO_4-Bestimmung lieferte den Wert 37.29 %. In Tabelle 61 sind zum Vergleich die PO_4-Gehalte einiger Li-Phosphate aufgeführt.

	$LiPO_3$	$Li_4P_2O_7$	Li_3PO_4	$(PO_4)_{gef.}$
% PO_4	36.o6	3o.71	26.75	37.29

Tab.61: PO_4-Gehalte einiger Li-Phosphate

2. $NaPO_3$

Natriummetaphosphat kommt in mehreren Modifikationen vor (siehe Lehrbücher der Chemie).Da zur Darstellung von $NaBePO_4$ und $NaMgPO_4$ bei erhöhten Temperaturen in Schmelzen gearbeitet wurde,dürfte die innere Struktur des $NaPO_3$ von untergeordneter Bedeutung sein.
Zu seiner Darstellung wurde käufliches NaH_2PO_4 über der Bunsenflamme im Pt-Tiegel bis zur Gewichtskonstanz entwässert (4o).

$$NaH_2PO_4 \longrightarrow NaPO_3 + H_2O$$

Es wurde ein farbloses,glasartiges,hartes Produkt erhalten.

3. KPO_3

Auch hier wurde auf die Darstellung einer bestimmten KPO_3-Modifikation verzichtet.Käufliches KH_2PO_4 wurde im Pt-Tiegel über der Bundenflamme bis zur Gewichtskonstanz entwässert (41).

$$KH_2PO_4 \longrightarrow KPO_3 + H_2O$$

Das erhaltene Produkt war eine weiße,harte,undurchsichtige Masse, die zur weiteren Verwendung pulverisiert wurde.

4. $RbPO_3$

Rubidiummetaphosphat wurde nach der beim $LiPO_3$ beschriebenen Methode durch Reaktion von Rb_2CO_3 mit H_3PO_4 und Entwässern des entstandenen RbH_2PO_4 dargestellt.

$$Rb_2CO_3 + 2\ H_3PO_4 \longrightarrow 2\ RbH_2PO_4 + H_2O + CO_2$$

$$2\ RbH_2PO_4 \longrightarrow 2\ RbPO_3 + 2\ H_2O$$

Eine Phosphatbestimmung des entstandenen Produktes lieferte den

Wert 19.7 % (theor.: 18.8 %).Das $RbPO_3$ fiel als weiße undurchsichtige Substanz an.

5. $CsPO_3$

Auch Caesiummetaphosphat wurde durch Entwässern des aus Cs_2CO_3 und H_3PO_4 zu erhaltenden CsH_2PO_4 dargestellt.

$$Cs_2CO_3 + 2\ H_3PO_4 \longrightarrow 2\ CsH_2PO_4 + H_2O + CO_2$$

$$2\ CsH_2PO_4 \longrightarrow 2\ CsPO_3 + 2\ H_2O$$

Der beim Entwässern auftretende Gewichtsverlust entsprach genau der Abgabe eines Mols H_2O.das erhaltene $CsPO_3$ war eine harte,glasartige Substanz,die sich an der Luft sehr schnell mit einer Flüssigkeitshaut überzog und klebrige Eigenschaften annahm.Größere $CsPO_3$-Glasstückchen reagierten mit Wasser unter hörbarem Knistern ab,wobei sie in kleinere Stückchen zersprangen.

6. $Ca(PO_3)_2$

Durch Umsetzen von $CaCO_3$ und H_3PO_4 nach den Umsatzgleichungen

$$CaCO_3 + 2\ H_3PO_4 \longrightarrow CaH_4P_2O_8.H_2O + CO_2$$

$$CaH_4P_2O_8.H_2O \longrightarrow Ca(PO_3)_2 + 3\ H_2O$$

wurde das in der Literatur (42) beschriebene Ca-Tetrahydrogenphosphat-monohydrat dargestellt,das beim Erhitzen im Pt-Tiegel das Metaphosphat lieferte.Eine Ca-Bestimmung lieferte den Wert 2o.1o % (theor.: 2o.24 %).

7. $Sr(PO_3)_2$

Sr-Metaphosphat wurde analog dem $Ca(PO_3)_2$ über $SrH_4P_2O_8.H_2O$ her-

gestellt,das durch Umsetzen von $SrCO_3$ und H_3PO_4 erhalten wurde.

$$SrCO_3 + 2\ H_3PO_4 \longrightarrow Sr(H_2PO_4)_2.H_2O + CO_2$$

$$Sr(H_2PO_4)_2.H_2O \longrightarrow Sr(PO_3)_2 + 3\ H_2O$$

Das $Sr(PO_3)_2$ erstarrte aus der beim Entwässern über der Bunsenflamme entstandenen klaren Schmelze zu einer harten amorphen Masse, die für die weiteren Reaktionen in der Reibschale pulverisiert wurde.

8. $Ba(PO_3)_2$

Auch Bariummetaphosphat wurde durch Entwässern von $Ba(H_2PO_4)_2$ erhalten.

$$Ba(H_2PO_4)_2 \longrightarrow Ba(PO_3)_2 + 2\ H_2O$$

$Ba(H_2PO_4)_2$ selbst konnte durch Umsetzen von $BaCO_3$ und H_3PO_4 erhalten werden,wobei in der Literatur (43,44) widersprüchliche Angaben über dessen Wassergehalt gemacht werden.

$$BaCO_3 + 2\ H_3PO_4 \longrightarrow Ba(H_2PO_4)_2 + H_2O + CO_2$$

$$\text{oder} \quad Ba(H_2PO_4)_2.H_2O + CO_2$$

Beim Entwässern des Hydrogenphosphates im Pt-Tiegel wurde ein Gewichtsverlust von 11.16 % (theor.: 1o.88 %) beobachtet,wonach das $Ba(H_2PO_4)_2$ wasserfrei vorliegt.

II. Chlor-Spodiosit, Ca_2ClPO_4, als Nebenprodukt bei der Darstellung von $Ca(BePO_4)_2$

Wie bereits früher erwähnt, waren in den Ansätzen der $Ca(BePO_4)_2$-Verbindung kleine durchsichtige Kristallstäbchen zu finden. In einem Ansatz, bei dem sehr wenig $Be(OH)_2$ miteingeschmolzen wurde, entstand ein fast reines Produkt von Ca_2ClPO_4, wie die Analyse zeigte, die ungefähr den theoretischen Werten des Ca_2ClPO_4 entspricht (Tab.62).

	Ca_2ClPO_4	Cl-Spodiosit
% Ca	34.3	38.o
% PO_4	42.o	45.1
% Cl	18.1	16.9

Tab.62: Analysenwerte des Ca_2ClPO_4

Das Atomverhältnis von Ca : Cl : PO_4 ist annähernd 2 : 1 : 1, wodurch auf die Stöchiometrie von Ca_2ClPO_4 geschlossen wurde.
Für Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen wurde ein Ca_2ClPO_4-Einkristall so justiert, daß seine Drehachse senkrecht zum rechtwinkligen Querschnitt des Kristallstäbchens, parallel zu einer der ausgebildeten Kristallflächen lag. Aus den erhaltenen Einkristallaufnahmen wurden die Achsen und die Auslöschungsregeln der Ca_2ClPO_4-Kristalle bestimmt. Die nach der Verdrängungsmethode bestimmte Dichte ergab den Wert D_{exp} = 3.o6 g/cm^3. Damit ergab sich die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle zu Z = 4.
Im reziproken Gitter sind Reflexe nur gemäß folgenden Bedingungen vorhanden

hkl: no conditions	hoo: no conditions
hko: no conditions	oko: k = 2n
okl: k = 2n	ool: l = 2n
hol: l = 2n	

Verbindung	Ca_2ClPO_4	Chlor-Spodiosit
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Achsen (Å)	a = 6.19	a = 6.17
	b = 6.98	b = 6.89
	c = 1o.84	c = 1o.74
Volumen der EZ ($Å^3$)	468	457
Anzahl der Formeleinheiten in der EZ	4	4
Raumgruppe	Pbcm - D_{2h}^{11}	Pbcm - D_{2h}^{11}
Dichte (g/cm^3)		
D_{exp}	3.o6	3.o3
$D_{rö}$	3.oo	3.o6

Tab.63: Kristallographische Daten des Ca_2ClPO_4 und des Chlor-Spodiosits.

Mit diesen Bedingungen ist die Raumgruppe Pbcm - D_{2h}^{11} in Einklang. Achsen und Raumgruppe entsprechen den röntgenographischen Daten des Chlor-Spodiosits,wie sie von A.L.Mackay (45) beschrieben sind. Die geringfügigen Abweichungen sind wahrscheinlich aus Verunreinigungen des natürlich vorkommenden Minerals erklärlich,das dieser Autor untersuchte.In Tabelle 63 sind die gefundenen kristallographischen Daten mit denen der Literatur verglichen.

III. Analytische Methoden

Zur chemischen Festlegung der Zusammensetzung der erhaltenen Produkte wurden verschiedene analytische Methoden herangezogen.
Die Alkalimetalle wurden mit Hilfe von Vergleichslösungen flammenphotometrisch bestimmt.Ein Versuch einer gravimetrischen Bestimmung von Cs mit Kalignost verlief ohne befriedigende Ergebnisse.
Die Erdalkalimetalle (außer Be) wurden komplexometrisch bestimmt, wobei zur Bestätigung gravimetrische Bestimmungen (z.B. Sr über $SrSO_4$) herangezogen wurden.Bei einigen Ansätzen wurde dabei das vorhandene Phosphat über Anionenaustascher abgetrennt.Die Bestimmung des Be erfolgte ausschließlich gravimetrisch über die Fällung von NH_4BePO_4 und anschließendem Calcinieren zu $Be_2P_2O_7$.
Die Phosphatbestimmungen wurden gravimetrisch über Ammonium-molybdatophosphat oder über NH_4MgPO_4 durchgeführt.Einige PO_4-Bestimmungen erfolgten kolorimetrisch über Molybdatophosphat.

IV. Dichtebestimmungen

Die Dichtebestimmungen an Einkristallen oder an Kristallpulver wurden nach der Schwebemethode,bzw. nach der Pyknometer- oder Verdrängungsmethode durchgeführt.Bei der Pyknometermethode wurden dabei folgende Massen bestimmt,aus denen dann die Dichte der Substanz berechnet werden konnte:
Pyknometer + Wasser = m_p;Substanz mit der zu bestimmenden Dichte = m_k;Pyknometer + Inhalt (Wasser + Substanz) = m_a.Die Dichte ergibt sich mit H_2O als Pyknometerflüssigkeit dann aus folgender Beziehung

$$D_{exp} = m_k/(m_p + m_k - m_a) \qquad (g/cm^3) \qquad (46)$$

Bei der Schwebemethode wird die Dichtebestimmung der Einkristalle auf die einfachere Dichtebestimmung einer Flüssigkeit zurückgeführt,in der die Kristalle schweben,was der Fall ist,wenn Flüssigkeit und Festsubstanz gleiche Dichte besitzen.Die Flüssigkeit wurde durch entsprechendes Mischen von $HCCl_3$,$HCBr_3$ und H_2CJ_2 erhalten.

V. Röntgenographische Methoden

1. Bestimmung der Gitterkonstanten

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte nach der Braggschen Beziehung

$$n.\lambda = 2d_a.\sin\theta$$

n = Ordnung des betrachteten Achsreflexes

λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung

d_a = Netzebenenabstand in Richtung der reziproken Achse

θ = Glanzwinkel des betrachteten Achsreflexes.

Die θ-Werte der Achserien wurden mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen mit CuK -Strahlung ermittelt.Um eventuelle Fehler beim Entwickeln und Fixieren der Filme,sowie auch Fehler des Kameraradius auszuschalten,wurden die verwendeten Aufnahmen mit Si-Pulver definierten Reinheitsgrades geeicht und die θ-Werte danach korrigiert.

2. Bestimmung der Raumgruppen

Mit Hilfe von Weissenberg- und(oder) Precessionaufnahmen wurde das reziproke Gitter konstruiert.Damit wurde die Symmetrie bestimmt und die Lauegruppe abgeleitet.Mit den gesetzmäßigen Auslöschungen ergaben sich dann die möglichen Raumgruppen.

3. Bestimmung der Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle und der röntgenographischen Dichte

Die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle wurde mit Hilfe der folgenden Beziehung bestimmt:

$$Z = (V_E . N_L . D_{exp})/MG$$

V_E = Volumen der Elementarzelle
N_L = Loschmidtsche Zahl
D_{exp} = experimentelle Dichte
MG = Molekulargewicht

Ist Z, die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle, bekannt, errechnet sich die röntgenographische Dichte entsprechend zu

$$D_{rö} = (Z.MG)/(V_E.N_L)$$

4. Bestimmung der Reflexintensitäten

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten wurden verschieden stark belichtete Weissenberg- oder Precessionaufnahmen angefertigt und mit einem Graukeil abgeschätzt. Anhand von Reflexen mittlerer Intensität wurden diese Aufnahmen einander angeglichen und die damit erhaltenen Werte gemittelt. Bei diesen Intensitäten handelt es sich um relative Intensitäten mit einem willkürlich gewählten Standard. Die absoluten Intensitäten erhält man mit einem Skalierungsfaktor K, den man aus den berechneten und beobachteten Strukturamplituden berechnen kann.

5. Intensitätskorrekturen

a. Absorption

Beim Durchtritt durch den Kristall wird die Röntgenstrahlung teilweise absorbiert. Für die beobachteten Intensitäten gilt allgemein

$$I_{beob} = I_{theor} . A(\Theta) \qquad A = \text{Absorptionsfaktor}$$

Bedingt durch den Habitus der Kristalle wurde an den Reflexen näherungsweise eine Absorptionskorrektur für zylinderförmige Kristallform vorgenommen. Für einen zylindrischen Kristall sind die Werte $A(\Theta)$ in Abhängigkeit vom Kristallradius und Massenschwächungkoeffizienten bei K.Sagel "Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse" tabelliert. Temperatureinflüsse wurden nicht berücksichtigt.

b. Polarisations- und Lorentzfaktor

Die so gewonnenen Intensitäten wurden durch den Lorentz(L)- und Polarisationsfaktor(P), sowie durch die geometrischen Faktoren(G) dividiert. Man erhält damit den experimentelle Strukturfaktor F^2, der durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$I = F^2 . K^2 . P . L . G$$

G, P und L sind winkelabhängige Größen. Sie wurden über Standardprogramme an der Telefunken-TR4(TR44o)-Rechenanlage eingeführt.

6. Strukturbestimmung

Zur Herleitung der ungefähren Atomparameter der Strukturen wurden Patterson-Synthesen verwendet. Im dreidimensionalen Fall ist die Patterson-Funktion gegeben durch

$$P_{(u,v,w)} = 1/V^2 \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}(beob)|^2 . e^{-2\pi i(hu + kv + lw)}$$

dabei sind u, v und w die Koordinaten des Patterson-Raumes, V das Volumen der Elementarzelle und $|F_{hkl}(beob)|$ die beobachtete Strukturamplitude des Reflexes hkl. Die beobachteten Strukturamplituden ergeben sich dabei aus

$$|F_{hkl}(beob)| = K\sqrt{(I_{hkl})/(P.L)}$$

Dabei ist I_{hkl} die Intensität des Reflexes hkl.Zur Verminderung des Rechenaufwandes wurden nur zweidimensionale Patterson-Projektionen verwendet.Für diesen Fall vereinfacht sich die Summation zu

$$P_{(u,v)} = 1/F_E^2 \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F_{hko}(beob)|^2 . e^{-2\pi i(hu + kv)}$$

Dabei ist F_E die Projektionsfläche der Elementarzelle.
Der Vektor vom Nullpunkt des Pattersonraumes zu einem Maximum der Pattersonfunktion ist dem Vektor zwischen zwei Atomen A und B im realen Kristallraum gleich.Die Höhe des Maximums ist in erster Näherung dem Produkt der Elektronenzahlen von A und B proportional.Die Lage der Pattersonmaxima ist somit durch die Differenz der Atomkoordinaten im realen Kristallraum gegeben.Durch Kombination der in einer bestimmten Raumgruppe möglichen Punktlagen werden die Pattersonmaxima zugeordnet und die ungefähren Parameter der einzelnen Atome abgeleitet.Diese angenäherten Atomparameter wurden zunächst mit Hilfe von Fouriermethoden weiter verfeinert.
Die Elektronendichte am Punkte (x,y,z) der Elementarzelle läßt sich berechnen nach:

$$D_{(x,y,z)} = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} . e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

Für Fourier-Projektionen,z.B. auf die x,y-Ebene,vereinfacht sich die Formel zu:

$$D_{(x,y)} = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} F_{hko} . e^{-2\pi i(hx + ky)}$$

F_{hkl},der sogenannte Strukturfaktor,ist eine komplexe Größe.Ihr

Betrag,die Strukturamplitude F_{hkl} ,wird experimentell aus den Intensitäten ermittelt.Ihre Phase $\emptyset$ ergibt sich rechnerisch aus:

$$F_{hkl}(ber) = \sum_{v} f_v . e^{2\pi i(hx_v + ky_v + lz_v)} = F_{hkl}(ber) . e^{2\pi i \emptyset}$$

Hierin sind x_v, y_v und z_v die Koordinaten des v-ten Atoms und f_v dessen Atomformamplitude.Die Atomformamplituden sind in Abhängigkeit von $\sin\theta/\lambda$ bei K.Sagel "Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse" tabelliert.Da die Atomkoordinaten x_v, y_v und z_v nur näherungsweise bekannt sind,erhält man zunächst nur eine angenäherte Elektronendichte,aus der man ein neues verbessertes Strukturmodell entnehmen kann.

Mit Hilfe der $|F_{hkl}(ber)|$ können die $|F_{hkl}(beob)|$ skaliert werden. Für den Skalierungsfaktor K gilt

$$K = \frac{\sum |F_{hkl}(beob)|}{\sum |F_{hkl}(ber)|}$$

Eine weitere Verfeinerung ergibt sich durch Berechnung von Differenzfourier-Projektionen.Hierzu werden als Fourier-Koeffizienten anstelle der F_{hkl} die $F_{hkl}(beob) - F_{hkl}(ber)$ eingesetzt.In diesen Differenzfourier-Projektionen verschwinden die Maxima aller genau gesetzten Atome.Ist dagegen ein Atom noch ungenau lokalisiert,so entsteht um die Position des betreffenden Atoms ein Maximum und ein Minimum.Die Parameter können nun dadurch verbessert werden, daß man das Atom in Richtung des maximalen Anstieges verschiebt. Diese Methode eignet sich gut zur Lokalisierung leichter Atome neben solchen größeren Streubeitrages.

Zur abschließenden Verfeinerung werden die Atomparameter einer Lage in Schritten von o.oo1 variiert,bis die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden am besten

ist.Dieses Verfahren wird mehrmals wiederholt (trial-and-error-Zyklen).

Als Maß für die Genauigkeit einer Strukturbestimmung ist der R-Wert oder Zuverlässigkeitsindex definiert:

$$R = \frac{\sum \left| |F_{beob}| - |F_{ber}| \right|}{\sum |F_{beob}|}$$

Eine Struktur wird als im Prinzip richtig angesehen,wenn ihr R-Wert unter o.2oo liegt.

Die einzelnen umfangreichen Rechenoperationen wurden mit Hilfe von Algol-Standardprogrammen an der Telefunken-TR4(TR44o)-Rechenanlage der Bayrischen Akademie der Wissenschaft in München durchgeführt.

VI. Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden

Tab.64: $KBePO_4$;Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden.

h	k	l	F_{beob}	F_{ber}	h	k	l	F_{beob}	F_{ber}
o	2	o	11.612	1o.534	4	o	o	115.499	115.96o
o	4	o	22.963	22.1oo	4	1	o	16.135	24.917
o	6	o	61.566	61.6o2	4	2	o	22.975	22.865
o	8	o	39.173	36.144	4	3	o	34.896	35.8o8
o	1o	o	18.o91	21.217	4	4	o	41.72o	38.571
1	1	o	28.266	34.861	4	5	o	22.351	22.317
1	2	o	33.469	36.357	4	6	o	3o.742	3o.996
1	3	o	37.384	36.357	4	7	o	13.517	16.695
1	4	o	23.461	27.97o	4	8	o	2o.1o3	15.435
1	5	o	62.467	67.23o	4	9	o	24.761	24.935
1	7	o	17.o67	12.912	5	1	o	38.254	38.357
1	8	o	37.o63	38.234	5	3	o	34.454	32.267
1	9	o	23.17o	29.o69	5	4	o	21.497	21.663
1	1o	o	14.2o5	14.236	5	5	o	7o.113	7o.646
2	o	o	3o.o16	22.943	5	9	o	19.358	21.513
2	1	o	12.747	13.247	6	o	o	43.381	43.224
2	2	o	6o.884	61.797	6	2	o	23.622	2o.131
2	3	o	32.7oo	38.484	6	3	o	35.388	35.684
2	4	o	11.951	7.912	6	4	o	16.474	12.271
2	5	o	15.777	23.575	6	5	o	13.o6o	13.o81
2	6	o	26.5o9	24.815	6	6	o	18.578	16.152
2	7	o	16.458	18.775	6	8	o	2o.682	25.o88
2	9	o	18.o53	2o.547	6	9	o	15.716	17.358
2	1o	o	31.697	31.338	7	2	o	32.662	32.852
3	1	o	36.27o	38.755	7	3	o	18.6o7	15.167
3	2	o	13.683	14.148	7	4	o	27.449	27.6oo
3	3	o	38.o69	38.977	7	5	o	23.432	19.924
3	4	o	7.861	o.797	7	7	o	33.3o6	38.1o5
3	5	o	21.596	2o.o15	7	8	o	16.382	16.582
3	7	o	51.o67	49.235	8	o	o	36.o65	36.191
3	8	o	15.272	12.873	8	2	o	38.581	38.623
3	9	o	15.681	19.9o6	8	4	o	36.448	36.486

(Fortsetzung Tab.64)

h	k	l	F_{beob}	F_{ber}	h	k	l	F_{beob}	F_{ber}
8	6	o	18.o87	12.731	4	2	1	14.o17	15.686
9	1	o	6.oo8	1.284	4	3	1	43.24o	39.33o
9	2	o	22.33o	22.o23	4	4	1	17.794	16.584
9	3	o	22.33o	22.351	4	5	1	14.221	18.711
9	4	o	23.347	23.o96	4	6	1	31.o58	26.311
9	5	o	25.584	25.667	4	8	1	7.283	5.983
1o	o	o	38.481	33.492	4	9	1	14.8oo	15.177
1o	1	o	1o.47o	8.983	5	2	1	51.842	54.85o
					5	4	1	7.289	9.123
1	1	1	4o.545	37.288	5	6	1	29.71o	3o.463
1	2	1	57.276	63.511	5	8	1	49.751	53.514
1	4	1	16.726	15.138	6	o	1	31.493	35.164
1	5	1	22.816	26.223	6	1	1	27.5o1	27.76o
1	6	1	32.529	37.956	6	2	1	11.654	6.555
1	7	1	21.599	24.737	6	3	1	7o.356	7o.o3o
1	8	1	49.677	44.388	6	4	1	8.39o	1o.428
2	o	1	34.187	3o.227	6	5	1	14.844	1o.825
2	1	1	75.825	76.797	6	6	1	24.o47	21.237
2	2	1	16.443	13.831	6	7	1	14.633	13.187
2	3	1	64.7o9	66.o62	6	8	1	14.735	11.o15
2	4	1	15.o13	12.681	7	1	1	22.581	22.8o8
2	5	1	25.o37	24.291	7	2	1	18.oo8	15.627
2	6	1	22.465	25.491	7	4	1	22.778	3o.378
2	7	1	29.645	25.214	7	5	1	24.717	3o.378
2	8	1	14.597	6.527	7	6	1	27.594	32.575
2	9	1	24.126	24.238	7	7	1	14.185	13.23o
2	1o	1	2o.774	21.593	7	8	1	22.581	19.254
3	1	1	16.768	14.459	8	1	1	35.o27	33.316
3	2	1	18.167	13.o85	8	2	1	1o.54o	5.175
3	4	1	53.987	45.146	8	3	1	15.21o	15.158
3	6	1	33.258	4o.433	8	5	1	11.479	13.253
3	7	1	14.395	1o.946	8	7	1	1o.677	11.248
4	o	1	22.864	25.92o	9	1	1	18.748	16.o67
4	1	1	24.246	27.o95	9	2	1	14.673	12.835

(Fortsetzung Tab.64)

h	k	l	F_{beob}	F_{ber}	h	k	l	F_{beob}	F_{ber}
9	4	1	21.648	28.314	3	8	2	12.568	11.453
9	5	1	11.263	13.454	3	9	2	29.053	33.331
10	1	1	15.193	21.831	4	0	2	49.099	55.290
10	3	1	48.122	47.931	4	1	2	15.009	18.969
					4	2	2	49.236	54.433
0	2	2	50.584	51.098	4	3	2	21.859	20.095
0	4	2	15.327	17.368	4	4	2	19.198	17.662
0	6	2	44.716	49.845	4	5	2	11.143	7.258
0	8	2	10.030	11.036	4	6	2	13.130	7.904
0	10	2	42.392	48.549	4	9	2	19.239	20.732
1	1	2	17.935	11.327	5	1	2	20.284	19.345
1	2	2	27.118	32.405	5	3	2	23.151	17.728
1	3	2	28.895	34.745	5	4	2	10.188	6.465
1	4	2	19.156	17.073	5	5	2	62.308	58.263
1	5	2	57.409	58.894	5	9	2	11.757	15.992
1	7	2	16.082	15.419	6	0	2	67.468	72.352
1	8	2	22.739	20.268	6	3	2	21.917	19.739
1	9	2	23.319	18.678	6	4	2	10.880	11.949
1	10	2	10.033	12.877	6	5	2	10.108	10.034
2	0	2	81.288	82.882	6	6	2	20.925	26.768
2	1	2	10.361	17.640	6	8	2	31.236	29.453
2	2	2	17.404	13.314	7	1	2	12.717	9.724
2	3	2	25.978	22.782	7	2	2	25.360	24.123
2	4	2	26.112	31.555	7	3	2	31.814	30.824
2	5	2	9.286	1.866	7	4	2	22.733	19.966
2	8	2	23.938	25.609	7	5	2	22.025	28.488
2	9	2	15.478	16.172	7	7	2	25.069	22.653
2	10	2	11.020	11.552	8	0	2	9.875	6.213
3	1	2	21.168	17.464	8	2	2	46.497	42.502
3	2	2	7.240	3.872	8	4	2	24.489	30.819
3	3	2	34.923	29.753	8	6	2	10.909	9.115
3	4	2	10.138	9.561	9	2	2	14.112	7.302
3	5	2	16.861	18.842	9	3	2	17.652	16.798
3	7	2	43.581	42.474	9	4	2	18.381	20.053

(Fortsetzung Tab.64)

h	k	l	F_{beob}	F_{ber}	h	k	l	F_{beob}	F_{ber}
10	0	2	48.359	51.534	0	3	5	43.828	46.202
					0	4	0	27.257	26.583
0	0	2	97.603	106.718	0	4	2	25.189	13.803
0	0	4	77.831	75.075	0	5	1	24.239	23.514
0	0	6	51.727	51.619	0	5	3	26.240	27.831
0	1	1	11.470	1.727	0	6	0	53.524	60.389
0	1	3	30.480	31.129	0	6	2	43.291	38.365
0	1	5	21.926	32.112	0	6	4	28.321	31.126
0	2	0	10.429	7.456	0	6	6	27.658	21.649
0	2	2	54.917	56.049	0	7	1	39.056	40.296
0	2	4	20.958	23.714	0	7	5	25.609	24.729
0	2	6	17.007	13.295	0	8	0	27.675	38.516
0	3	1	89.862	81.465					
0	3	3	86.390	89.126					

Tab.65: $RbBePO_4$; Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden.

h	k	l	F_{beob}	F_{ber}	h	k	l	F_{beob}	F_{ber}
o	2	o	5o.976	52.4o7	5	9	o	16.398	25.147
o	4	o	48.o34	38.414	6	o	o	1oo.54o	1o8.796
o	6	o	33.73o	34.336	6	2	o	6o.562	52.187
o	8	o	63.9o7	65.764	6	3	o	32.76o	25.331
o	1o	o	61.125	82.o38	6	4	o	26.177	12.775
1	2	o	44.136	7.375	6	8	o	54.o8o	74.721
1	3	o	1o1.265	98.728	7	1	o	33.o61	36.42o
1	5	o	131.828	128.258	7	2	o	29.849	31.374
1	7	o	5o.2oo	49.124	7	3	o	49.167	55.252
1	8	o	2o.747	23.445	7	4	o	17.851	14.o79
2	o	o	41.ooo	45.999	7	5	o	66.o87	73.298
2	2	o	131.o62	112.5o4	7	7	o	51.619	61.717
2	3	o	34.446	17.993	8	o	o	64.765	62.517
2	6	o	54.522	44.7o6	8	2	o	64.1o7	77.618
2	8	o	45.372	7o.o9o	8	4	o	52.343	52.724
2	1o	o	52.9o2	58.297	8	6	o	35.o69	42.163
3	1	o	75.695	74.619	9	1	o	19.4o4	25.949
3	3	o	88.1o6	85.871	9	3	o	54.439	62.484
3	5	o	69.232	65.745	9	4	o	23.o72	2o.95o
3	7	o	9o.668	84.51o	9	5	o	42.744	49.471
3	9	o	2o.786	31.652	1o	1	o	15.873	2o.248
4	o	o	166.265	166.293	1o	o	o	69.283	7o.o23
4	2	o	76.o53	75.36o	1o	2	o	34.9o1	39.123
4	4	o	63.96o	58.778					
4	1	o	2o.652	12.14o	o	1	1	57.858	69.7o8
4	3	o	25.428	o.16o	o	3	1	95.234	94.5o1
4	8	o	42.112	51.2o2	o	5	1	4o.352	24.616
4	9	o	24.128	22.142	o	7	1	85.734	77.713
5	1	o	3o.9o3	27.316	o	9	1	49.897	52.117
5	3	o	85.738	8o.936	1	1	1	46.682	44.598
5	5	o	121.442	117.747	1	2	1	114.o43	1o2.267
5	7	o	27.378	3o.341	1	4	1	79.o19	76.4o7
5	4	o	18.947	18.418	1	5	1	26.414	35.75o

(Fortsetzung Tab.65)

h	k	l	F_{beob}	F_{ber}	h	k	l	F_{beob}	F_{ber}
1	6	1	75.593	84.165	6	4	1	14.681	12.319
1	7	1	29.111	37.859	6	5	1	14.895	4.716
1	8	1	66.420	62.751	6	6	1	14.547	26.681
2	o	1	42.201	44.278	6	7	1	48.191	46.483
2	1	1	132.504	140.904	6	9	1	33.539	33.786
2	3	1	93.560	93.335	7	1	1	20.620	29.518
2	4	1	18.676	8.574	7	2	1	53.116	54.013
2	5	1	21.276	14.063	7	4	1	69.616	67.023
2	6	1	19.386	26.907	7	5	1	35.291	38.292
2	7	1	38.932	27.022	7	6	1	55.054	65.646
2	9	1	66.993	63.870	7	8	1	38.372	40.593
3	1	1	19.320	22.626	8	o	1	25.740	16.677
3	2	1	59.235	56.422	8	1	1	78.521	72.610
3	4	1	116.616	101.080	8	3	1	14.468	22.103
3	6	1	77.752	93.054	8	5	1	18.147	8.750
3	7	1	21.029	20.364	8	7	1	20.938	30.085
3	8	1	25.113	32.493	9	1	1	19.319	24.916
3	10	1	30.252	12.886	9	2	1	23.070	24.443
4	o	1	20.050	23.201	9	4	1	59.335	72.612
4	1	1	91.476	82.125	9	6	1	52.135	62.837
4	2	1	34.158	26.234	10	1	1	64.721	66.582
4	3	1	52.197	46.148	10	2	1	14.705	19.268
4	4	1	18.005	14.958	10	3	1	51.478	49.901
4	5	1	23.945	14.356					
4	6	1	29.345	31.875	o	2	2	112.808	103.193
4	7	1	59.396	47.265	o	4	2	26.771	15.742
4	9	1	64.229	66.692	o	6	2	38.599	32.735
5	2	1	87.050	80.635	o	8	2	54.237	67.925
5	4	1	47.918	60.730	o	10	2	71.625	65.128
5	6	1	64.927	71.493	1	1	2	10.480	16.293
5	8	1	63.085	62.745	1	2	2	36.750	33.584
6	o	1	41.990	51.983	1	3	2	81.889	80.985
6	1	1	79.272	78.494	1	4	2	27.298	31.514
6	3	1	95.359	92.987	1	5	2	116.095	110.777

(Fortsetzung Tab.65)

h	k	l	F_{beob}	F_{ber}	h	k	l	F_{beob}	F_{ber}
1	7	2	45.028	52.664	6	o	2	122.344	113.790
1	8	2	25.462	20.970	6	2	2	30.752	36.295
1	9	2	15.871	24.754	6	3	2	25.688	29.691
2	o	2	97.927	92.170	6	4	2	18.430	7.943
2	1	2	9.502	8.921	6	6	2	17.278	11.869
2	2	2	68.643	59.396	6	7	2	15.292	14.374
2	3	2	39.691	26.316	6	8	2	46.573	56.451
2	4	2	53.835	43.798	7	2	2	31.938	27.203
2	6	2	50.139	56.884	7	1	2	18.394	21.332
2	8	2	53.227	55.287	7	3	2	60.918	60.840
2	9	2	15.342	17.147	7	4	2	17.972	12.572
2	10	2	60.132	68.277	7	5	2	56.419	65.816
3	1	2	63.563	53.482	7	7	2	55.930	61.213
3	3	2	98.419	84.169	8	o	2	51.021	54.719
3	4	2	15.472	20.089	8	2	2	88.457	82.739
3	5	2	65.850	62.939	8	4	2	27.903	35.223
3	7	2	91.892	78.514	8	6	2	29.298	24.978
3	8	2	17.184	6.705	9	1	2	31.505	36.803
3	9	2	20.328	28.831	9	3	2	42.738	51.058
4	o	2	116.241	106.476	9	4	2	25.367	30.044
4	1	2	19.350	23.860	9	5	2	45.217	55.045
4	3	2	21.898	34.652	10	o	2	83.986	69.969
4	2	2	106.884	100.045	10	1	2	16.412	19.860
4	4	2	28.953	33.161	10	2	2	21.441	32.499
4	5	2	17.835	21.190					
4	6	2	18.428	7.945	o	1	1	71.052	69.708
4	8	2	45.755	58.663	o	1	3	57.955	60.618
4	9	2	22.205	29.790	o	1	5	46.650	56.927
5	1	2	15.694	7.126	o	2	o	51.513	52.407
5	3	2	63.690	65.089	o	2	2	114.691	103.193
5	4	2	17.842	17.386	o	3	1	110.394	94.501
5	5	2	108.789	105.920	o	3	3	87.525	82.396
5	7	2	24.096	35.215	o	3	5	58.494	53.569
5	9	2	10.279	25.241	o	4	o	45.945	38.414

(Fortsetzung Tab.65)

h	k	l	F_{beob}	F_{ber}	h	k	l	F_{beob}	F_{ber}
o	4	2	2o.117	15.742	o	8	2	65.8o1	67.925
o	5	1	34.536	24.616	o	8	4	49.21o	35.132
o	5	3	28.449	18.759	o	1o	o	72.928	82.o38
o	6	o	4o.343	34.336	o	1o	2	58.923	65.128
o	6	2	32.751	32.735	o	1o	4	31.o49	64.591
o	7	1	73.481	77.713	o	o	2	174.926	18o.329
o	7	3	53.946	65.133	o	o	4	118.o33	11o.o42
o	7	5	32.7o4	44.o63	o	o	6	63.954	63.675
o	8	o	64.o84	65.764					

Tab.66: $LiMgPO_4$;Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden.

h	k	l	F_{beob}	F_{ber}	h	k	l	F_{beob}	F_{ber}
o	2	o	23.49	2o.74	6	3	o	8.36	7.96
o	4	o	42.75	39.19	6	4	o	15.86	12.27
1	1	o	41.23	41.33	6	5	o	6.64	1.37
1	2	o	37.86	36.6o	7	1	o	37.8o	42.99
1	3	o	22.14	2o.76	7	2	o	25.o5	23.oo
1	4	o	2o.75	18.o9	7	3	o	26.o1	23.83
1	5	o	4.59	3.26	7	4	o	28.94	24.o5
2	o	o	6.4o	1.7o	7	5	o	1.5o	3.54
2	1	o	25.39	31.33	8	o	o	9.29	14.95
2	2	o	27.o1	25.9o	8	1	o	4.o7	2.17
2	3	o	33.11	3o.21	8	2	o	23.94	29.96
2	4	o	2o.94	14.8o	8	3	o	49.45	45.75
2	5	o	16.64	15.93	9	1	o	23.78	27.28
3	1	o	32.7o	38.o4	9	2	o	22.o4	18.26
3	2	o	17.o6	13.71	9	3	o	27.32	26.o4
3	3	o	12.4o	1o.52	9	4	o	13.85	14.24
3	4	o	24.87	2o.63	1o	o	o	17.28	14.64
3	5	o	14.o3	12.68	1o	1	o	9.93	7.4o
4	o	o	16.95	14.92	1o	2	o	35.47	37.3o
4	1	o	58.27	62.62	1o	3	o	11.o8	5.23
4	2	o	32.4o	29.39	11	o	o	o.oo	o.oo
4	3	o	52.o4	49.19	12	o	o	13.77	19.2o
4	4	o	2o.2o	2o.94					
4	5	o	14.48	16.77	o	1	1	26.22	33.17
5	1	o	8.36	8.69	o	3	1	16.72	15.62
5	2	o	9.15	8.74	1	1	1	15.o9	15.43
5	3	o	9.95	8.42	1	2	1	32.71	33.23
5	4	o	3o.49	28.5o	1	3	1	32.85	28.34
5	5	o	3o.91	3o.97	1	4	1	15.27	9.72
6	o	o	18.3o	23.45	1	5	1	3o.o5	22.69
6	1	o	22.92	26.27	2	o	1	39.89	47.89
6	2	o	3o.56	29.93	2	1	1	13.36	8.16

(Fortsetzung Tab.66)

h	k	l	F_{beob}	F_{ber}	h	k	l	F_{beob}	F_{ber}
2	2	1	12.02	11.42	9	1	1	19.79	17.84
2	3	1	33.18	25.76	9	2	1	4.32	4.44
2	4	1	15.31	11.57	9	3	1	3.79	5.04
2	5	1	12.00	11.21	10	0	1	36.16	40.90
3	1	1	52.01	57.92	10	1	1	7.35	2.21
3	2	1	3.52	2.23	10	2	1	11.54	6.29
3	3	1	25.25	23.89	10	3	1	31.30	26.81
3	4	1	5.24	0.61	11	1	1	2.89	1.58
3	5	1	16.04	12.15	11	2	1	20.53	20.06
4	0	1	31.52	35.80	12	0	1	33.91	27.73
4	1	1	12.29	12.22	12	1	1	7.65	1.55
4	2	1	42.26	36.03					
4	3	1	34.54	32.99	0	2	2	34.47	32.37
4	4	1	3.40	2.29	0	4	2	3.61	3.45
4	5	1	16.68	15.57	1	1	2	42.34	42.59
5	1	1	16.70	20.18	1	2	2	15.79	14.72
5	2	1	33.29	30.78	1	3	2	5.26	4.27
5	3	1	5.10	4.43	1	4	2	40.64	36.21
5	4	1	40.74	34.68	1	5	2	10.86	6.99
5	5	1	19.36	18.56	2	0	2	21.54	22.10
6	0	1	44.31	51.16	2	1	2	31.00	34.53
6	1	1	3.66	7.77	2	2	2	59.11	59.48
6	2	1	24.40	23.10	2	3	2	61.70	59.76
6	3	1	34.19	34.05	2	4	2	17.42	11.70
6	4	1	12.92	9.49	2	5	2	4.09	1.71
7	1	1	15.09	17.57	3	1	2	7.04	9.01
7	2	1	8.62	4.67	3	2	2	17.30	13.66
7	3	1	10.78	8.51	3	3	2	24.71	20.76
7	4	1	2.90	1.74	3	4	2	24.47	20.58
8	0	1	7.36	11.05	3	5	2	18.11	15.60
8	1	1	6.44	0.82	4	0	2	4.03	9.03
8	2	1	10.84	12.18	4	1	2	6.51	1.84
8	3	1	6.39	1.00	4	2	2	5.18	9.56
8	4	1	23.70	22.77	4	3	2	21.15	18.83

(Fortsetzung Tab.66)

h	k	l	F_{beob}	F_{ber}	h	k	l	F_{beob}	F_{ber}
4	4	2	28.01	23.34	8	o	2	5.79	8.52
4	5	2	6.53	3.56	8	1	2	32.07	33.17
5	1	2	4.90	1.60	8	2	2	5.87	7.48
5	2	2	9.48	7.06	8	3	2	23.88	22.48
5	3	2	30.67	25.40	8	4	2	5.61	8.70
5	4	2	11.25	9.88	9	1	2	35.22	40.02
5	5	2	25.86	27.39	9	2	2	21.62	18.76
6	o	2	74.75	81.77	9	3	2	20.88	17.90
6	1	2	14.21	20.11	10	o	2	22.26	23.54
6	2	2	5.25	2.84	10	1	2	12.19	14.68
6	3	2	9.77	4.91	10	2	2	11.02	13.54
6	4	2	21.61	15.34	10	3	2	11.10	11.54
7	1	2	31.45	34.53	11	1	2	4.02	4.72
7	2	2	36.41	32.35	11	2	2	13.02	13.29
7	3	2	9.11	5.10	12	o	2	12.88	12.01
7	4	2	11.49	8.55					

I. Literaturverzeichnis

1. Eine Übersicht über die bislang bekannten zahlreichen Phasen von SiO_2 geben die Mineralogischen Tabellen von H.Strunz, 5.Auflage (197o),194 f.
2. H.G.Grimm,H.Wolff,Handbuch der Physik,XXIV/2,926 (1933).
3. van Wazer,Phosphorus and its Compounds,Vol.1,553.
4. F.Drexler,W.Schütz,Glastechn.Ber.24,172 (1951).
5. H.Strunz,Mineralogische Tabellen,4o5 f (197o).
6. R.D.Shannon,C.T.Prewitt,Acta Cryst.(1969) B 25,925.
7. A.Ditte,Ann.Chim.Phys.(6),8,52o (1886).
8. L.Ouvrard,Ann.Chim.Phys.(6),16,291,311 (1889).
9. H.Grandeau,Ann.Chim.Phys.(6),8,195,197,2o2 (1886).
1o. P.Kresse,Dissertation,Universität München (196o).
11. M.A.Bredig,H.H.Franck,R.Frank,E.Kanert,Z.anorg.allg.Chemie 23o,1(1938) und 237,49(1938).
12. A.Schleede,B.Meppen,K.H.Rattay,Angew.Chem.5o,613,9o9(1937).
13. H.O'Daniel,L.Tscheischwili,Z.Kristallogr.(A)1o4,348(1942).
14. R.Klement,Z.anorg.allg.Chemie 237,161(1938),242,215(1939), 245,229(194o).
15. E.Thilo,Naturwiss.29,239(1941).
16. B.Goßner,H.Strunz,Z.Kristallogr.(A)83,415(1932).
17. C.Goria,Atti Accad.Torino 92,86(1958).
18. N.J.Golovastikov,Kristallografija SSSR 6,9o9(1961).
19. V.V.Bakakin,N.V.Belov,Dokl.Akad.Nauk SSSR,135,587(196o);von M.E.Mrose wird in Amer.Min.37,931(1952) die Verbindung mit den gleichen kristallographischen Achsen als orthorhombisch beschrieben.
2o. K.Arndt,Z.Elektrochem.13,5o9(19o7);K.Arndt,A.Gessler,Z.Elektrochem.14,662(19o8);J.D.Mackenzie,Chem.Rev.56,445(1956).
21. Die Schmelzpunkte der Alkalisulfate wurden den entsprechenden Bänden von Gmelins Handbuch der Anorg.Chemie entnommen.
22. G.Charlot,B.Tremillon,Les reactins dans les solvants et les sels fondus,Paris(1963),135 f.
23. Die Schmelzpunkte der Erdalkalichloride wurden den entsprechenden Bänden von Gmelins Handbuch der Anorg.Chemie entnommen
24. Gmelins Handbuch der Anorg.Chemie,Bd.21(Na);nach Sainte-Claire Deville,C.r.45(1857),859 zersetzt sich NaOH erst bei der

Schmelztemperatur des Eisens (1535 °C).
25. Powder Diffraction File (ASTM-Kartei),File-Nr.6-213.
26. E.P.Partridge,V.Hicks,G.W.Smith,J.A.C.S. 63(1941),454.
27. W.A.Dollase,Acta Cryst.(1969) B 25,2298;Th.Hahn,G.Lohre,S.J. Chung,Naturwiss.56,459(1969).
28. G.Kunze,Heidelberg.Beitr.Miner.Petrogr.4,99 f(1954/55).
29. V.M.Goldschmidt,Geochem.Verteil.Gesetze 8,129(1926).
3o. E.Thilo,Naturwiss.38,222 f(1951).
31. E.Thilo,Naturwiss.29,239(1941).
32. H.Strunz,Mineralogische Tabellen (197o)
33. J.D.Birle,G.V.Gibbs,P.B.Moore,J.V.Smith,Amer.Min.58,8o7(1968)
34. J.Zemann,Kristallchemie,Berlin 1966,81.
35. D.Destenay,195o.Mem.soc.roy.sci.Liege (4),1o,fasc.III,28.
36. International Tables for X-Ray Crystallography,Vol.III,271.
37. J.D.Birle,G.V.Gibbs,P.B.Moore,J.V.Smith,Amer.Min.58,817(1968).
38. E.Schultz,Z.Kristallogr.(1971),45o.
39. Tammann,J.f.prakt.Chem.(1892),153,Serie 2,(45),441.
4o. G.Brauer,Handbuch d.präp.anorg.Chemie,Stuttgart 196o,491 f.
41. P.Pascal,Bl.Soc.chim.(4)35(1924),1127.
42. W.L.Hill,G.T.Faust,D.S.Reynolds,Am.J.Sci.242(1944),457 f.
43. J.Stoklasa,Z.anorg.Chemie 3(1893),72.
44. H.V.Tartar,J.R.Lorah,J.Am.Soc.51(1929),1o91.
45. A.L.Mackay,Min.Mag.3o(1953),166 f.
46. W.Kleber,Einführung in die Kristallographie,Berlin 1967.

Lebenslauf

Gustav J. Nitsch

geboren am 29.8.1943 in Ladowitz/Dux

Eltern:	Josef Nitsch,Maurer
	Julie Nitsch,geb.Kasseckert

Ausbildung:

1949 - 1953	Volksschule in Eichendorf,Krs. Landau a.d.Isar, Volksschule in Krefeld
1953 - 1962	Gymnasium am Moltkeplatz, Krefeld
Februar 1962	Reifeprüfung
November 1962 - Oktober 1969	Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität, München
April 1967	Diplom-Vorprüfung
Oktober 1969	Diplom-Hauptprüfung
Oktober 1969 - Dezember 1972	Anfertigung der Diplomarbeit und anschließend der vorliegenden Doktorarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität München